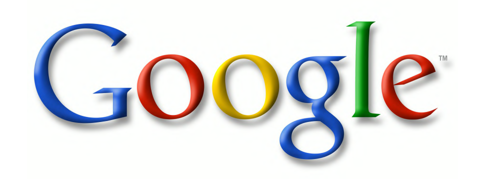






REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May, 1898.
Accession No. 71069. Class No.
Digitized by Google



THERMOCHIMIE

DONNÉES ET LOIS NUMÉRIQUES,

PAR M. BERTHELOT,
SÉNATEUR, SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

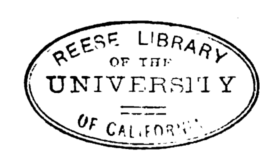
TOME I.

LES LOIS NUMÉRIQUES.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897



THERMOCHIMIE.

LOIS NUMÉRIQUES.

AUTRES OUVRAGES DE M. BERTHELOT.

OUVRAGES GÉNÉRAUX.

La Synthèse chimique, 7e édition; 1897, chez F. Alcan.

Essai de Mécanique chimique, 2 vol. in-8°; 1879, chez Dunod.

Sur la force des matières explosives d'après la Thermochimie, 3e édition, 2 vol. in-8°; 1883, chez Gauthier-Villars.

Traité élémentaire de Chimie organique, avec la collaboration de M. Jungfleisch, 4e édition, 2 vol. in-8°; 1897, chez Dunod.

Traité pratique de Calorimétrie chimique, in-18; 1893, chez Gauthier-Villars et Masson.

Les origines de l'Alchimie, in-8°; 1885, chez Steinheil.

Collection des Alchimistes grecs, texte et traduction, avec la collaboration de M. Ch.-Em. Ruelle, 3 vol. in-4°; 1887-1888, chez Steinheil.

Introduction à l'étude de la Chimie des anciens et du moyen âge, in-4°; 1889; chez Steinheil.

Histoire des Sciences. — La Chimie au moyen âge, 3 vol. in-4°; 1893, chez Leroux.

Tome I. *Essai sur la transmission de la Science antique.*

Tome II. L'*Alchimie syriaque,* texte et traduction, avec la collaboration de M. Rubens Duval.

Tome III. L'*Alchimie arabe,* texte et traduction, avec la collaboration de M. Houdas.

La Révolution chimique : Lavoisier, in-8°; 1890, chez F. Alcan.

Science et Philosophie, in-8°; 1886, chez Calmann-Lévy.

Science et Morale, in-8°; 1897, chez Calmann-Lévy.

LEÇONS PROFESSÉES AU COLLÈGE DE FRANCE.

Leçons sur les Méthodes générales de synthèse en Chimie organique, in-8°; 1864, chez Gauthier-Villars.

Leçons sur la Thermochimie, professées en 1865, publiées dans la *Revue des Cours publics,* chez Germer-Baillière.

Même sujet, en 1880. — *Revue scientifique,* chez Germer-Baillière.

Leçons sur la Synthèse organique et la Thermochimie, professées en 1862-1863, publiées dans la *Revue scientifique,* chez Germer-Baillière.

OUVRAGES ÉPUISÉS.

Chimie organique fondée sur la Synthèse, 2 vol. in-8°; 1860, chez Mallet-Bachelier.

Leçons sur les principes sucrés, professées devant la Société chimique de Paris en 1862, in-8°, chez Hachette.

Lecons sur l'Isomérie, professées devant la Société chimique de Paris en 1863, in-8°, chez Hachette.

THERMOCHIMIE

DONNÉES ET LOIS NUMÉRIQUES,

PAR M. BERTHELOT,

SÉNATEUR, SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

TOME I.

LES LOIS NUMÉRIQUES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897



PRÉFACE.

L'Ouvrage que j'ai l'honneur d'offrir aujourd'hui aux savants a pour objet l'exposition des lois numériques et données de la Thermochimie. Ces données et ces lois jouent un rôle fondamental dans la Science pure, comme dans ses applications à la Physiologie, à l'Agriculture, aux Arts militaires, aux Industries électriques et métallurgiques : en effet, elles fournissent la mesure des travaux moléculaires accomplis pendant les transformations chimiques, travaux qui constituent l'une des bases indispensables de toutes nos théories, et, je le répète, de leurs applications.

La connaissance de ces travaux est la substance même de la Mécanique chimique, indépendamment des conceptions et formules atomiques, ou algébriques, que l'on peut y faire intervenir; c'est le fond nécessaire et le point de départ de l'interprétation rationnelle de tous les phénomènes.

J'ai consacré, depuis l'année 1864, un grand nombre de Mémoires et d'expériences à l'étude de ces lois et données numériques, et j'ai résumé les résultats obtenus jusqu'en 1879 dans le Livre III de mon *Essai de Mécanique chimique*, Traité auquel le public a bien voulu faire un favorable accueil et que l'Ouvrage actuel n'est pas destiné à remplacer : il conserve son originalité et sa signification générale. Mais, en ce qui concerne les données numériques, il est aujourd'hui devenu insuffisant. Dès l'origine, il avait paru trop sommaire à cet égard, ayant dû être ramené aux proportions du

cadre principal de l'Ouvrage, consacré à des questions plus générales. Or depuis lors, et sous l'impulsion des idées qui s'y trouvaient développées, les recherches expérimentales de Thermochimie ont pris une extension tous les jours plus considérable, dans mon laboratoire et dans ceux des autres savants, français et étrangers. En effet, j'ai poursuivi mes travaux sans relâche, et de nombreux élèves les ont continués et développés sous ma direction.

L'emploi de mes méthodes calorimétriques s'est généralisé; celui de la bombe calorimétrique et des combustions par l'oxygène comprimé, en particulier, a permis de donner aux mesures relatives à la Chimie organique une facilité et une précision inconnues auparavant. J'ai pris soin, en 1893, de résumer ces méthodes dans un *Traité pratique de Calorimétrie chimique,* qui a été aussitôt traduit en allemand et en russe.

Cependant, un grand nombre de savants, en France, en Allemagne, en Angleterre, en Russie, en Danemark, en Italie, se sont livrés de leur côté aux mêmes études et y ont introduit leurs vues propres et une multitude de données nouvelles. Bref, la Thermochimie n'a cessé de progresser; malgré cette paresse naturelle à l'esprit humain, qui a porté certains chimistes à résister à l'introduction des doctrines nouvelles et à tâcher d'en contester l'intérêt, pour se dispenser de les comprendre.

Les expérimentateurs qui ont consenti à entrer dans les voies de la nouvelle Mécanique chimique, qui s'ouvraient devant eux, ont été aussitôt frappés de la clarté apportée par celle-ci dans la conception des phénomènes, ainsi que de la fécondité des prévisions et des recherches originales, qui en étaient la conséquence. La confiance et la foi leur sont venues en marchant devant eux, comme il arrive dans les Sciences; c'est-à-dire à mesure qu'ils comprenaient mieux l'étendue et la profondeur de la révolution scientifique, dont

ils étaient les promoteurs et que l'avenir développera de plus en plus.

Cependant, par une conséquence presque inévitable, cet agrandissement rapide de la Thermochimie a fini par amener une certaine confusion, qui va jusqu'à compromettre et obscurcir la suite de ses études. L'ensemble des données qu'elle embrasse n'ayant pas été l'objet de publications nouvelles depuis dix ans et plus, il est devenu nécessaire de les réunir et d'en reprendre tous les calculs, afin de les coordonner d'une façon méthodique.

Non seulement ces résultats sont épars dans les recueils spéciaux, journaux, comptes rendus de Sociétés chimiques, annuaires, etc., imprimés en divers pays et dans des langues différentes; mais une difficulté, plus grande peut-être, est née de cette circonstance que les chiffres relatifs à la chaleur de formation des combinaisons n'ont été que rarement mesurés directement. Dans la plupart des cas, on est obligé de les déduire par le calcul d'expériences indirectes, où interviennent des données multiples. Or ces calculs ont été exécutés par des auteurs différents, en partant de valeurs fondamentales qui ne sont pas les mêmes et qui ont subi certains changements et perfectionnements, comme il est inévitable dans l'ordre des Sciences expérimentales.

Par exemple, en 1879, la chaleur de formation des composés azotés était déduite de celle de l'ammoniaque, fixée à $+26^{\mathrm{Cal}},7$, d'après les expériences de M. Thomsen, acceptées à ce moment de tout le monde. Or, j'ai reconnu que ce chiffre était tout à fait inexact et devait être remplacé par $+12^{\mathrm{Cal}},2$; rectification que M. Thomsen n'a pas tardé à adopter avec pleine sincérité. De là la nécessité de revoir les chaleurs de formation des oxydes et autres composés de l'azote; ce que j'ai fait aussitôt par des méthodes directes et indépendantes, mes résultats ayant été confirmés ensuite d'autre part. Je citerai encore les changements

apportés par M. Nernst à la chaleur d'oxydation du mercure.

Ces erreurs, de même que celle que Dulong avait faite autrefois dans la mesure de la chaleur de combustion du carbone, et qui a pesé si longtemps sur les évaluations des physiologistes relatives à la chaleur animale, montrent la nécessité de reviser de temps à autre les calculs thermochimiques; alors même que les mesures calorimétriques directes des auteurs seraient parfaitement exactes et incontestées.

Il était donc indispensable de revoir toutes ces valeurs. Bref, deux ordres de rectifications étaient nécessaires : les unes directes, telles que les précédentes; les autres, non moins importantes, mais plus cachées : ce sont celles qui interviennent dans le calcul des combinaisons servant de base à l'évaluation des chaleurs de réactions non mesurables directement. Dès lors, il fallait refaire tous les calculs, en suivant un plan uniforme et un système régulier; afin d'obtenir des données homogènes et coordonnées, comparables entre elles. J'ai dû exécuter ce pénible travail, en même temps que je formais le vaste Recueil des mesures thermochimiques effectuées depuis dix-huit ans.

J'ajouterai qu'il faut se garder d'exécuter de semblables recherches comme on le fait trop souvent, d'après les résumés incomplets, presque toujours mutilés et souvent travestis par l'esprit de système, tels qu'ils sont imprimés en divers pays. Sans doute, on abrège ainsi une tâche parfois écrasante; mais on risque d'être confiné dans des notions insuffisantes et parfois complètement erronées. C'est pourquoi j'ai regardé comme un devoir de relire moi-même les Mémoires originaux, — sauf les très rares exceptions où je n'ai pu me les procurer, — d'en extraire les données directement et d'en reprendre personnellement tous les calculs : c'est là une besogne immense, qui m'a pris plusieurs années. Je me la suis imposée par respect pour la vérité et j'espère que ceux qui consulteront le présent Ouvrage en recueilleront le fruit.

J'ai cru utile, non seulement de donner les valeurs rectifiées, telles que je viens de les signaler, mais aussi d'exposer à propos de chaque nombre quelle était l'expérience spéciale dont il est déduit et quelles étaient les autres données expérimentales, à l'aide desquelles le nombre déduit de cette expérience a été calculé. En procédant ainsi, nous rendons service à nos successeurs; en effet, si quelque rectification ultérieure vient à être faite dans les données auxiliaires, le calcul principal sera désormais facile à restituer.

En outre, la connaissance de ces données permettra à chacun la critique expérimentale des résultats et l'évaluation de leur degré de certitude; ce que de simples Tableaux ne permettent pas de faire. Pour plus de netteté, j'ai joint à toute valeur la citation précise des Mémoires et Traités, auxquels les données du présent Ouvrage ont été empruntées.

Quelques explications sont utiles à cet égard, pour mieux préciser les règles adoptées dans l'exécution de mon travail. Deux procédés pouvaient être employés. L'un consistait à signaler tous les chiffres mesurés par les expérimentateurs, chiffres qui s'élèvent parfois à huit ou dix pour une même réaction, telle que l'union de l'hydrogène avec l'oxygène, par exemple; puis à en prendre la moyenne : méthode peu sûre, car les nombres obtenus dans des mesures faites successivement par les différents auteurs qui se sont succédé depuis un siècle, à partir de Lavoisier, ont une valeur très inégale. Quel qu'ait été le mérite des opérateurs, cette inégalité est inévitable, en raison des progrès accomplis incessamment dans la connaissance des faits et des méthodes.

L'autre procédé consiste à faire un choix parmi les travaux les plus récents, en s'attachant aux expérimentateurs les plus autorisés. J'ajouterai qu'il est préférable de choisir parmi ceux-ci les résultats obtenus par une même méthode générale, de façon à former un système homogène de nombres comparables entre eux. Dans un semblable choix, j'ai dû

naturellement préférer les déterminations exécutées, soit par moi-même, soit par mes élèves et sous ma direction. En effet, suivant un mot de Descartes, il est malaisé d'arriver à des résultats accomplis en ne travaillant que sur les ouvrages d'autrui.

Parmi les données qui n'ont pas été mesurées dans mon laboratoire, j'ai choisi les plus exactes, telles que celles de M. Thomsen en Chimie minérale, dans les trois premiers Volumes de son précieux Ouvrage intitulé : *Thermochemische Untersuchungen*, et celles de M. Stohmann, dont il sera question tout à l'heure.

Sur les points étudiés de part et d'autre, les uns par moi-même en premier lieu, les autres par M. Thomsen d'abord, les résultats de cet auteur s'accordent en général fort bien avec les miens; malgré les différences des méthodes et des points de vue. Cependant je dois dire qu'il ne s'est pas toujours conformé exactement au principe qui consiste à établir un cycle rigoureux de comparaison entre l'état initial et l'état final des systèmes : par exemple, en ce qui touche les sels d'or. En outre, les citations y sont souvent très inexactes, à la fois comme dates et comme reproduction même des valeurs numériques et des opinions des autres auteurs. Mais en dehors de ces observations, d'importance minime après tout quant à la destination générale du Traité, les données mêmes de M. Thomsen sont d'ordinaire très bonnes et il m'est arrivé de les préférer aux miennes, dans certains cas où elles m'ont paru plus correctes. Dans d'autres circonstances, il m'a paru nécessaire de les soumettre à une critique, toujours bienveillante, mais devenue nécessaire pour expliquer les écarts numériques, ainsi que les incertitudes et les erreurs des procédés employés.

Peut-être n'est-il pas superflu de dire ici quelque chose de plus relativement à ces concordances, à ces emprunts et à ces divergences.

En ce qui touche les métalloïdes, nous avons exécuté l'un et l'autre de longues séries d'expériences parallèles sur les mêmes combinaisons : les données concordantes offrent donc un grand degré de certitude.

Pour les métaux, je m'en suis rapporté, en général, à la suite de déterminations de M. Thomsen, tout en signalant quelques points douteux. Au contraire, j'ai dû renoncer, sauf sur des points particuliers, à tirer parti des expériences antérieures, lesquelles sont moins exactes, et spécialement de celles de Favre et Silbermann, exécutées avec le calorimètre à mercure, dont tout le monde reconnaît aujourd'hui l'inexactitude.

Je ne rendrais pas justice aux autres savants qui ont concouru au rapide développement de la Thermochimie, si je ne rappelais pas leurs travaux. Ainsi, en Chimie minérale, des contributions considérables à ces études ont été apportées par les recherches exécutées au laboratoire du Collège de France, telles que celles de M. Sabatier sur les sulfures, de M. Ch. Fabre sur les séléniures et les tellurures, de M. Güntz sur les fluorures, de M. Joannis sur les cyanures et les amidures, de M. Recoura sur les sels de chrome, de M. Ilosvay sur les sels doubles, de M. Varet sur les composés du mercure. Je rappellerai également les recherches de MM. Beketof, Alexeieff et des autres savants russes, celles de MM. Ditte, Joly, Amat, Péchard, Pigeon, Metzner et autres élèves du laboratoire de M. Troost, pour ne citer que les plus générales : on en trouvera ici les résultats consignés.

En Chimie organique, les études thermochimiques ont pris également une très grande extension. A côté des expériences accomplies dans mon laboratoire, isolément ou en collaboration, par MM. André, Ogier, Jungfleisch, Vieille, Tscheltzow, Petit, Matignon, Werner, Fogh, Rivals, Lemoult, Delépine, et de celles de MM. Louguinine, Chroustchoff, de Forcrand, Colson, Massol, Genvresse, Guinchant et autres

savants, j'ai été heureux de rencontrer les mesures très nombreuses et très exactes de chaleurs de combustion de M. Stohmann et de ses élèves, exécutées en Allemagne à l'aide de la bombe calorimétrique, fondée sur l'emploi de l'oxygène comprimé. Ce savant, avec une parfaite sincérité scientifique, est venu étudier lui-même à Paris, en 1887, les nouvelles méthodes.

On pourra être surpris de ne trouver ici presque aucune mention des chiffres consignés dans le quatrième Volume des recherches thermochimiques de M. Thomsen (Chimie organique), malgré l'autorité légitime que j'ai attachée à ceux des trois premiers Volumes. Une explication est ici nécessaire. Entre les chiffres de M. Thomsen et ceux des autres expérimentateurs, relatifs à la Chimie organique, il existe des divergences considérables, attribuables aux erreurs systématiques qui résultent de l'emploi de l'appareil appelé par l'auteur *brûleur universel*, ainsi que du caractère incomplet des réactions et de diverses autres causes, sur lesquelles je n'insisterai pas davantage. En général, j'ai préféré ne pas parler des résultats incertains, au lieu d'entrer sur chaque point spécial dans des critiques peu intéressantes.

Telles sont les données recueillies pour former le présent Ouvrage.

Voici la marche adoptée :

L'Ouvrage forme deux Volumes; le premier embrasse l'exposé des lois numériques, le second celui des données expérimentales.

Le Tome I (lois numériques) comprend deux Parties : la première relative à la Chimie générale; la seconde, à la Chimie organique.

Dix Chapitres sont consacrés à la Chimie générale. J'y compare d'abord les conséquences du principe du travail

maximum avec celles de l'entropie; puis je présente les notions et les données fondamentales, relatives aux chaleurs spécifiques des gaz, des éléments chimiques et de leurs composés gazeux, ou solides. Je montre comment la chaleur de combinaison, pour conduire à des lois régulières, doit être rapportée à un même état de tous les corps réagissants : gazeux, liquide, dissous, ou solide.

Ici trouvent leur place les relations constatées entre la masse chimique des éléments et la chaleur dégagée dans leurs combinaisons; ainsi que les résultats relatifs à l'isomérie, aux substitutions, à la formation des sels, etc.

La seconde Partie, relative à la Chimie des composés carbonés, envisage les relations thermiques générales qui ont été reconnues par l'étude des diverses fonctions : carbures, alcools, aldéhydes, acides, corps azotés.

Telles sont les matières développées dans le premier Volume.

Le Tome II (données expérimentales) est également formé de deux Parties : Chimie minérale et Chimie organique.

La Chimie minérale comprend deux Livres, le premier consacré aux métalloïdes, le second aux métaux.

Le Livre I, sur les métalloïdes, se partage, à son tour, en cinq divisions : composés hydrogénés, composés oxygénés, composés formés par les éléments halogènes, composés formés par le soufre et analogues, composés formés entre l'azote et le carbone. Chacune de ces divisions se décompose en Chapitres correspondant aux éléments monovalents, bivalents, trivalents, quadrivalents.

Le Livre II, sur les métaux, comporte douze divisions, savoir : 1° métaux alcalins, divisé en quatre Chapitres, consacrés chacun à un métal; 2° ammoniaque ou ammonium, un Chapitre; 3° métaux alcalino-terreux, divisé en trois Chapitres; 4° métaux de la série magnésienne, divisé en neuf

Chapitres; 5° métaux de la série aluminique; 6° uranium; 7° groupe du tungstène et du molybdène; 8° groupe du plomb et du thallium, deux Chapitres; 9° mercure; 10° argent; 11° or; 12° platine et palladium, deux Chapitres.

Ce mode de distribution des faits est essentiellement empirique; il conserve les rapprochements naturels, sans les troubler par des idées trop systématiques.

La seconde Partie du Tome II est formée par le Livre III, destiné à exposer les résultats relatifs à la Chimie organique, sous cinq titres ou divisions, savoir :

1° Carbures d'hydrogène, partagés en Chapitres d'après le nombre d'atomes de carbone;

2° Alcools, subdivisés en alcools proprement dits, selon le degré de leur atomicité; hydrates de carbone et phénols, ces divers corps étant distribués selon le nombre d'atomes de carbone;

3° Aldéhydes, subdivisés en aldéhydes proprement dits, monoatomiques, polyatomiques et mixtes; acétones; camphres et quinons;

4° Acides, subdivisés en acides à fonction simple, monobasiques ou polybasiques, et en acides à fonction mixte. Les sels et les éthers sont compris parmi les dérivés de l'acide correspondant;

5° Enfin, composés azotés, subdivisés en Amides à fonction simple, Amines ou alcalis à fonction simple, amines et amides à fonction mixte, spécialement les uréides; enfin composés Azoïques, comprenant entre autres les dérivés de l'hydroxylamine et de l'hydrazine, etc.

La chaleur de formation des composés organiques, demeurée inconnue et réputée inaccessible jusqu'en 1865, a été calculée dans presque tous les cas, d'après une règle que j'ai donnée à cette époque, et qui permet de la déduire de la chaleur de combustion. Aussi ai-je pris soin de reproduire

celle-ci comme donnée fondamentale, dans les Chapitres que je viens d'énumérer.

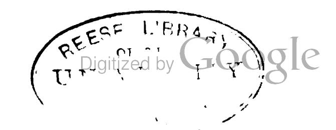
Les trois Livres formant le Tome II sont suivis par des Tableaux, destinés à en grouper et à en résumer les résultats numériques.

Soit d'abord la Chimie minérale, dont le premier Tableau comprend les composés hydrogénés des métalloïdes; le second, les composés oxygénés des métalloïdes; puis viennent les composés des éléments halogènes et ceux de l'azote et du carbone. On a réuni toutes les données connues relatives aux différents états de ces composés : état gazeux, état liquide, état solide, état dissous.

Suivent les Tableaux relatifs aux composés métalliques, d'abord binaires : oxydes, chlorures, bromures, iodures et par analogie cyanures, sulfures, séléniures, tellurures, carbures, amalgames et alliages; puis viennent les composés ternaires, c'est-à-dire les oxysels formés par les éléments. La formation de tous ces corps est rapportée, sur deux colonnes successives, à l'état solide et à l'état dissous. Un dernier Tableau réunit les déterminations relatives à l'état isomérique des éléments et de leurs composés.

Ces indications étant insuffisantes pour renfermer toutes les données fondamentales de la Chimie minérale, j'ai dû ajouter un nouvel ensemble de Tableaux relatifs à la formation des sels, en tant que formés par l'union d'un acide et d'une base, soit en présence de l'eau (N), soit en absence de l'eau (S); ainsi qu'à la formation des sels acides, basiques, doubles, et des hydrates salins.

Les résultats numériques observés en Chimie organique sont également résumés dans une suite de Tableaux, consacrés aux chaleurs de formation par les éléments des composés dans leurs différents états. Certains de ces Tableaux ont été spécialement consacrés à la formation des sels et à la formation des éthers.



Le cadre entier de la Chimie se trouve ainsi parcouru, de façon à mettre sous les yeux du lecteur les connaissances acquises en Thermochimie, tant au point de vue des classes générales de composés qu'à celui des corps individuels.

En présentant de cette façon la science acquise actuellement, j'ai pris soin d'en faire ressortir, soit dans le détail, soit par le caractère même des exposés, les lacunes spéciales ou générales; c'est-à-dire les recherches à faire et les découvertes certaines qui attendent les inventeurs de l'avenir.

Je me suis attaché dans le présent Ouvrage à mettre en évidence les lois et relations numériques qui ressortent de l'ensemble des résultats acquis. Dans la partie relative à la Chimie générale, on verra quel jour la Thermochimie jette sur la constitution des corps simples et des corps composés, ainsi que sur la caractéristique des fonctions et des réactions fondamentales. Elle manifeste ainsi l'extrême fécondité de cette science dans les diverses études de la Chimie pure et appliquée. Selon mon habitude, je me suis abstenu de développer des conceptions purement hypothétiques; me bornant à déduire, des chiffres observés, leurs conséquences les plus directes et les plus manifestes.

Je crois essentiel de prévenir le lecteur qu'il ne s'agit pas ici des lois fondamentales de Statique, sujet que j'ai développé dans le second Volume de mon *Essai de Mécanique*. Certes, l'étude méthodique des équilibres chimiques, inaugurée par mes recherches sur les éthers et sur l'état des sels dans les dissolutions, et ainsi que l'étude de la dissociation, découverte par H. Sainte-Claire Deville, ont pris une importance de plus en plus considérable dans la Science, et elles sont devenues depuis lors le point de départ de théories et de calculs thermodynamiques fort étendus, dont il serait intéressant de montrer les origines et la connexion avec les données expérimentales qui les ont suscitées et qui n'ont pas cessé d'en former le support le plus solide. Mais cette

partie de la Science ne rentrait pas dans le cadre essentiellement numérique du présent Ouvrage. J'aurai sans doute occasion d'y revenir plus tard.

En terminant la présente Préface, il ne me reste plus qu'à réclamer l'indulgence des lecteurs, pour les omissions et erreurs, inévitables dans un si vaste travail, et à prier les personnes qui voudraient bien me les signaler, d'agréer l'expression de ma reconnaissance.

Je serai d'autant plus sensible à leur attention que c'est ici sans doute le dernier Ouvrage considérable que je serai appelé à publier. Je touche au terme d'une carrière scientifique déjà bien longue, soutenue depuis un demi-siècle par un travail continu et attesté par des publications incessantes. J'ai tâché de remplir de mon mieux mes devoirs de savant, de citoyen et de philosophe de la nature, et je poursuivrai, tant que mes forces ne seront pas épuisées : toujours poussé à marcher en avant par le désir passionné d'être utile à mes contemporains et à l'humanité!

M. Berthelot.

Mai 1897.

THERMOCHIMIE.

LOIS NUMÉRIQUES.

INTRODUCTION.

Les corps simples, en s'unissant, donnent naissance aux corps composés et la transformation est accompagnée par une certaine variation d'énergie, résultant de deux ordres de travaux moléculaires essentiellement distincts : les travaux chimiques proprement dits, dus à la combinaison envisagée en soi, et les travaux physiques, attribuables aux changements d'états; sans préjudice des travaux extérieurs qui peuvent en être la conséquence. C'est ce qu'il est facile de concevoir, si l'on examine un cas particulier : la formation de l'eau, à la température de zéro, par exemple. L'union de l'hydrogène et de l'oxygène, rapportée à cette température, produit un composé qui peut affecter soit l'état gazeux, soit l'état liquide, soit l'état solide. Dans les deux derniers états, interviennent les travaux physiques de liquéfaction et de solidification, qui s'ajoutent aux travaux chimiques, accomplis lors de la formation de l'eau gazeuse. L'eau gazeuse, d'ailleurs, ne saurait exister à zéro que sous une pression très faible. Si l'hydrogène et l'oxygène ont été mis en rapport à l'avance sous cette pression, demeurée constante, leur combinaison déterminera une diminution de volume du tiers du mélange; elle deviendra ainsi l'origine d'un certain travail mécanique, représentable par le déplacement d'un poids déterminé.

Les différents travaux qui viennent d'être énumérés peuvent être produits : soit par les énergies intérieures du système qui se trans-

forme; soit par les énergies étrangères à ce système, telles que les énergies calorifiques, ou les énergies électriques, parfois même, les énergies mécaniques proprement dites, empruntées au choc par exemple. Leur étude constitue l'objet de la Thermochimie.

Le présent Ouvrage est consacré à l'exposition des données expérimentales et lois numériques de cette Science. Dans le premier Volume, on exposera les lois, dans le second les données : on s'attachera surtout aux lois et données numériques positives, déduites de l'expérience, sans entrer dans la discussion complète des théories mathématiques ou thermodynamiques, qui répondent à un ordre d'idées différent et plus conjectural.

Le premier Volume, destiné à l'exposition des lois numériques, comprend deux Parties : l'une relative à la Chimie minérale, l'autre à la Chimie organique.

Dans la PREMIÈRE PARTIE, on examinera d'abord certains problèmes communs à la Chimie tout entière, puis les problèmes qui concernent plus particulièrement les composés non carbonés et les sels, c'est-à-dire la Chimie dite *minérale*.

Un *premier Chapitre* est destiné à définir les relations qui existent entre l'affinité chimique et le dégagement de chaleur, qui en est l'effet le plus ordinaire. On montrera ainsi le lien étroit qui existe entre la notion thermodynamique de l'entropie et le principe du travail maximum, développé précédemment dans mon *Essai de Mécanique chimique*. On verra par là la nécessité de définir la chaleur de formation des corps composés, en la rapportant à un état physique correspondant, défini par l'expérience, le même pour tous les corps mis en jeu, tel que l'état solide, ou l'état gazeux ; et plus généralement la nécessité de connaître la chaleur de formation de chaque corps, comparée dans ses différents états, afin de pouvoir établir des comparaisons rigoureuses soit entre les éléments, soit entre les composés similaires. De là résultent les règles suivies dans l'établissement de nos Tableaux.

La mesure de la chaleur de formation d'un corps composé, à une température déterminée, ne suffit pas pour les comparaisons; car cette quantité varie avec la température et les changements d'état que la température détermine. Nous avons démontré en 1865 et nous reproduirons plus loin (p. 28) la formule chimique générale

$$Q_T = Q_t + U - V,$$

qui définit ces variations en fonction des chaleurs de fusion, de vaporisation et des chaleurs spécifiques.

Pour en mieux faire entendre le caractère véritable, nous avons cru nécessaire de consacrer notre *second Chapitre* à l'étude générale des chaleurs spécifiques des corps simples et des corps composés, envisagés sous leurs différents états.

Dans le *Chapitre III,* on montrera comment l'étude des chaleurs spécifiques conduit à établir certains caractères positifs des éléments chimiques.

Le *Chapitre IV* résume les résultats observés dans l'étude des chaleurs de combinaison, rapportées à un même état des corps, en s'attachant spécialement à l'état gazeux.

Le *Chapitre V* présentera quelques formules générales, propres à exprimer les relations qui existent entre les propriétés physiques des corps et leur composition chimique.

Ces données étant acquises, nous aborderons l'examen des chaleurs de combinaison, ou, plus exactement, l'examen des lois et relations numériques qui les caractérisent. On débutera, dans le *Chapitre VI,* par les relations qui existent entre la masse chimique des éléments et la chaleur de formation de leurs combinaisons.

Le *Chapitre VII* développera les relations thermochimiques entre les corps isomères, tant simples que composés.

Dans le *Chapitre VIII,* on traitera des substitutions en Chimie minérale; c'est-à-dire que l'on entrera dans la comparaison des groupes particuliers de corps simples et composés. Ainsi, l'on examinera à ce point de vue les composés que les différents métalloïdes de chaque famille naturelle forment avec l'hydrogène, le chlore et ses congénères; avec l'oxygène, le soufre, etc. On passera de même en revue les séries parallèles des combinaisons binaires que les métaux, groupés en familles, forment avec les divers métalloïdes.

Le *Chapitre IX* aborde les composés formés par trois éléments, c'est-à-dire les sels; il est consacré à l'étude de la formation saline. On y définit les acides et les bases, d'après le degré de leur basicité et suivant leur force relative, en tenant compte de l'état de dissociation de leurs combinaisons salines, au sein des dissolvants.

Enfin, dans le *Chapitre X,* on résume les relations observées dans la formation des hydrates.

La SECONDE PARTIE du présent Volume sera consacrée spécialement à la Chimie des composés carbonés, autrement dite CHIMIE ORGANIQUE. Elle comprend les Chapitres suivants :

I. — *Thermochimie des carbures d'hydrogène.*

II. — *Thermochimie des alcools.*

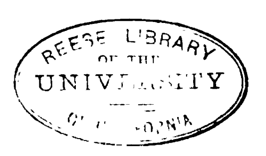
III. — *Thermochimie des aldéhydes.*

IV. — *Thermochimie des acides et de leurs dérivés.*

V. — *Thermochimie des composés azotés : Amides et alcalis; Dérivés cyaniques; Composés azoïques,* etc.

PREMIÈRE PARTIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.



PREMIÈRE PARTIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

CHAPITRE I.

LE PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM ET L'ENTROPIE.

§ 1. — L'action chimique et le dégagement de chaleur.

On a remarqué de tout temps que l'action chimique est le plus souvent accompagnée par un dégagement de chaleur. Mais les premiers savants qui ont cherché à généraliser cet énoncé ont été arrêtés par des contradictions, telles que : les déplacements d'acides opérés dans les dissolutions avec absorption de chaleur (acide sulfurique déplacé par l'acide chlorhydrique dans les sels, par exemple); les précipitations accompagnées du même phénomène (sulfate de soude et chlorure de strontium, en solutions étendues et au-dessus de 20°; carbonate de soude et chlorure de calcium, etc.); enfin et surtout la décomposition des combinaisons chimiques, produites par une élévation de température, décomposition accomplie, tantôt avec absorption de chaleur, tantôt avec dégagement de chaleur. Hess, Favre et Silbermann, Andrews, pour ne pas remonter plus haut, ont agité la question, sans réussir à la résoudre et sans même essayer de trouver une méthode de calcul ou de raisonnement qui lui fût applicable. M. Thomsen, dans les travaux qu'il a publiés en 1853 et depuis, a cherché à approfondir le problème, mais sans découvrir ni proposer davantage aucune solution précise de la difficulté relative aux absorptions de chaleur que l'on observe dans un grand nombre de phénomènes : c'est

ainsi qu'il a tâché d'expliquer les déplacements réciproques des acides par un prétendu coefficient spécifique d'*avidité,* qui déterminerait tantôt un dégagement de chaleur, tantôt une absorption, représentés par le mot équivoque de *tonalité thermique*. En raisonnant ainsi, il semblerait que le signe du phénomène soit indifférent à l'existence même d'une réaction purement chimique. Quant à la distinction fondamentale entre le mécanisme de formation des combinaisons produites avec dégagement de chaleur, et le mécanisme des combinaisons produites avec absorption de chaleur, elle n'a pas été abordée par les auteurs précédents : les mots mêmes *endothermiques* et *exothermiques*, qui la définissent, ont été créés par l'auteur du présent ouvrage et dans le cours de ses propres recherches.

Ce qui caractérise ces dernières, c'est une tentative pour ramener la prévision et l'explication des réactions chimiques à certaines notions générales thermochimiques. Je me suis efforcé d'y parvenir par une analyse exacte, et inconnue jusque-là, des conditions des réactions; analyse dont j'ai déduit une méthode de calcul précise, ayant pour objet de séparer les quantités de chaleur d'origine purement chimique, des quantités de chaleur étrangères à l'action chimique proprement dite, telles que :

Celles qui répondent aux travaux mécaniques extérieurs et notamment aux changements de condensation des gaz;

Celles qui répondent aux changements d'états purement physiques : soit la fusion et la volatilisation ;

Celles qui sont mises en jeu par l'intervention additionnelle, physico-chimique, de l'eau et des dissolvants, intermédiaires passés sous silence dans les écritures ordinaires des réactions;

Enfin, les quantités de chaleur absorbées dans les décompositions chimiques réversibles, c'est-à-dire dans les dissociations, où les énergies calorifiques extérieures entrent en concours avec les énergies intérieures, d'origine essentiellement chimique.

Or toutes ces quantités sont susceptibles d'être mesurées par des expériences spéciales. On les retranche de la chaleur brute, dégagée dans la transformation, et il reste, selon moi, *la chaleur chimique proprement dite,* dont la grandeur relative détermine les phénomènes, toutes les fois que l'on se trouve en dehors des limites de dissociation.

Bref, on doit distinguer les phénomènes attribuables aux énergies internes des systèmes, lesquelles jouent le rôle principal, toutes les fois qu'il n'existe aucun composé dissocié; et les éner-

gies extérieures d'ordre calorifique, qui interviennent d'une façon incontestable et à température constante, en fournissant la chaleur absorbée dans les dissociations. En dehors de ce dernier état, il ne paraît pas qu'on doive faire jouer aux énergies calorifiques aucun rôle chimique, je le répète, dans un système *maintenu à température constante :* c'est là un point qui a été parfois mal compris.

Pour traiter la question chimique dans toute son étendue, j'ai déterminé les lois générales qui règlent les équilibres dans les systèmes homogènes, par mes recherches sur l'éthérification (1862); recherches qui ont servi de point de départ aux travaux ultérieurs de nombreux savants sur les équilibres, dans les systèmes homogènes aussi bien que dans les systèmes hétérogènes. J'ai montré également (1872) comment ces derniers systèmes sont régis par une loi générale, qui fait tout dépendre des actions exercées à la surface de séparation des corps mis en présence, et non des masses relatives ; loi applicable à une multitude de phénomènes physiques et chimiques (¹).

Telle est l'analyse, fondée sur des données rigoureuses et toutes déterminables par expérience, — analyse que personne n'avait encore abordée, — par laquelle j'ai essayé d'établir le principe expérimental du travail maximum. La fécondité du principe a été prouvée par la découverte d'une multitude de faits nouveaux, révélés dans l'étude approfondie des réactions réputées les plus simples. Il a fixé certaines conditions de possibilité de formation directe des combinaisons, envisagées isolément, toujours à température constante. On en a fourni une multitude de vérifications *a posteriori*, et l'on est autorisé à maintenir que ce principe est conforme aux faits observés au voisinage des températures mises en jeu dans la plupart de nos expériences chimiques : je veux dire avec le même ordre d'approximation que les lois des physiciens, telles que celles de la compressibilité uniforme des gaz, ou de leur dilatabilité.

Les idées ainsi soulevées ayant été aujourd'hui mises à l'épreuve par de longues études, le moment paraît venu d'entrer dans des explications, justifiées par les données nouvelles qui ont été introduites successivement dans la discussion. Parmi les objections adressées à la manière de voir précédente : les unes ont été faites *a priori*, au nom du principe thermodynamique de l'entropie, et

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXVI, p. 408. — *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 96.

en vertu de raisonnements qui n'ont rien de contradictoire, en réalité, avec le principe expérimental du travail maximum, tel qu'il a été constamment appliqué : on le montrera tout à l'heure.

Les autres ont été imaginées *a posteriori*, en invoquant des faits, soit mal connus, soit mal compris, et le plus souvent imparfaitement analysés ; c'est-à-dire en négligeant de tenir compte de la totalité des composés réels intervenant, et de leur état physique, à la température et dans les conditions réelles des réactions; ou bien encore de leur état de condensation moléculaire, de combinaison, ou de dissociation; ou bien enfin de leur union chimique avec l'eau, qui joue le rôle de dissolvant dans les réactions opérées par voie humide; c'est-à-dire sans observer les règles précises de calcul que j'avais tracées dès l'origine et formulées par de nombreuses applications.

§ 2. — Le principe du travail maximum.

Envisageons les combinaisons chimiques à partir de certains éléments A, B, C, D, E,... pris comme état initial, et constituant différents systèmes finaux de composés, tels que AD + CDE + ..., AC + BDE + ... Supposons ces corps, tant simples que composés, privés de chaleur; ce qui répond à la notion théorique du zéro absolu. En passant des éléments libres à l'un quelconque des systèmes finaux signalés plus haut, il y a perte ou gain d'une certaine énergie, représentable par un travail; ou, ce qui est équivalent, par une quantité de chaleur, Q. Pour d'autres systèmes finaux, on aura Q′, Q″,....

Observons d'abord que les corps, envisagés comme privés de chaleur, ne sauraient affecter qu'un seul état physique, l'état solide. Ceci étant admis, les quantités Q, Q′, Q″ sont bien définies *a priori* (si l'on suppose l'absence de tout travail extérieur au système), et l'on conçoit qu'elles puissent être calculées *a posteriori* avec une approximation suffisante, d'après les expériences faites à la température ordinaire et d'après la mesure de la chaleur mise en jeu par les changements d'états physiques des corps, jointe à celle de leurs chaleurs spécifiques.

Ajoutons que, suivant les faits connus des physiciens, on est autorisé à admettre que les chaleurs spécifiques des corps solides, à basse température, sont sensiblement constantes; ce qui facilite les calculs. Il y a plus : si nous rapportons les chaleurs spécifiques aux poids moléculaires, nous savons, d'après une loi à l'étude de

laquelle Kopp a consacré bien des travaux, que la chaleur spécifique d'un composé, pris dans l'état solide, est sensiblement égale à la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments solides.

D'après ces conditions, et dans les limites des vérifications expérimentales, la chaleur dégagée par la combinaison des éléments et rapportée à l'état solide peut être regardée comme sensiblement indépendante de la température. Aussi peut-on prendre cette quantité de chaleur comme base fondamentale des comparaisons en Thermochimie : c'est sur elle que reposent la plupart des vérifications du principe du travail maximum. Un tel mode de comparaison exclut — on doit le répéter — la chaleur mise en jeu par les changements d'état physique.

Si donc nous envisageons plusieurs systèmes différents de combinaisons solides, engendrées par la combinaison des mêmes éléments; soient Q, Q', Q'', ... les quantités de chaleur dégagées par la formation de chacun de ces systèmes respectifs : le principe de travail maximum signifie que le système définitif, vers lequel tendra la combinaison des éléments, sera celui pour lequel Q est le plus grand possible : $Q > Q' > Q''$....

Or cette évaluation est facile à faire, dans la plupart des cas, en Chimie minérale, et elle est du plus grand secours pour la prévision des phénomènes, ainsi que le montre l'étude expérimentale des substitutions simples entre le fluor, le chlore, le brome, l'iode et même l'oxygène, qui nous a fourni les faits les plus imprévus et les plus caractéristiques [1]; l'étude des substitutions métalliques; l'étude de la formation des sels solides au moyen de leurs composants solides, acides et bases en particulier; l'étude des déplacements réciproques entre les acides, entre les bases, et l'étude des doubles décompositions; toutes ces réactions étant constamment rapportées à l'état solide. En fait il y a, dans l'ensemble de ces groupes de réactions, conformité générale entre les déplacements observés et les prévisions du calcul.

§ 3. — L'entropie.

Passons maintenant à la notion de l'entropie, qui conduit à celle d'une certaine quantité de chaleur, réputée non transformable en

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II : *Déplacements réciproques entre les éléments halogènes*, p. 474; *Déplacements réciproques entre l'oxygène et les éléments halogènes*, p. 480 et 489.

travail dans les changements mécaniques et physico-chimiques. D'après les principes de la Thermodynamique, lorsqu'un système passe d'un état (a) à un état (b), à température constante, la chaleur, K, dégagée par ce changement, rapporté à l'état actuel des corps, est toujours supérieure au produit de la température absolue, T, par la perte d'entropie, ($S_a - S_b$) :

$$K > T(S_a - S_b).$$

La quantité $K - T(S_a - S_b)$ constitue l'énergie transformable en travail. Si la valeur $T(S_a - S_b)$ est négligeable, ou suffisamment petite, en raison de la petitesse de $S_a - S_b$, ou de celle de T, il reste $K > o$: ce qui se rapproche de l'énoncé primitif du principe du travail maximum.

Dans le nouvel énoncé, ce principe se retrouve exact, et avec une évaluation du travail analogue. En effet, au lieu de défalquer de la chaleur totale les chaleurs latentes de fusion, de volatilisation, de dissociation, comme j'avais proposé de le faire à l'origine, on en défalque la chaleur non transformable en travail mécanique, quantité dont les chaleurs latentes forment une grande partie. Bref, ce que nous avons appelé la *chaleur chimique* correspond ici sensiblement à la chaleur transformable en travail.

En réalité, cet énoncé modifié est plus général, quant à l'état des corps envisagés, puisqu'il embrasse à la fois les corps sous leurs différents états physiques, et comprend également les cas d'équilibre, ou de dissociation, et les cas de non équilibre. Mais il est au contraire plus limité, quant à l'ordre des réactions auxquelles il s'applique, et plus obscur dans ses prévisions. Il est plus général, je le répète, n'étant pas assujetti aux mêmes conditions d'état solide et d'absence de dissociation que dans l'analyse sur laquelle repose l'autre énoncé. Au contraire, il est plus limité, quant à l'ordre des réactions, attendu que la démonstration du théorème précédent n'a de sens physique que si le système possède une entropie calculable, ou s'il existe quelque moyen pour faire passer le système en sens inverse, de l'état (b) à l'état (a), par voie réversible : tels sont, en effet, les changements d'états inverses, produits par échauffement ou refroidissement; par exemple, la fusion, la volatilisation, la dissociation. Au contraire, pour les changements chimiques non compris dans l'indication précédente, le théorème de l'entropie n'est plus démontrable : ce que les personnes qui se livrent à des calculs de Physique mathématique ont souvent oublié.

Ceci mérite d'être développé, car c'est l'un des points fondamen-

taux de la question, et il est nécessaire d'entrer dans des détails, la variété indéfinie des phénomènes chimiques et la discontinuité, qui en est l'essence, ne permettant pas de les forcer à rentrer tous, bon gré mal gré, dans les cadres absolus d'une formule mathématique. Citons, par exemple, l'énoncé suivant : « Si un composé est formé avec absorption de chaleur, plus la température sera élevée, plus sera grande la masse du composé ». Disons d'abord qu'un semblable énoncé, pour être correct, exigerait l'addition des mots « au moment de l'équilibre »; c'est-à-dire que l'énoncé suppose qu'il y a à chaque instant réversibilité entre la formation et la décomposition des combinaisons endothermiques.

Or, en fait — on veut dire en s'en tenant aux résultats expérimentaux, — cette réversibilité existe seulement pour les combinaisons exothermiques, et à partir d'une certaine température : c'est ce qu'on appelle la dissociation. Le dernier phénomène a même été généralisé d'une façon trop absolue, car on connaît beaucoup de combinaisons, accomplies en théorie avec dégagement de chaleur et décomposables en fait avec absorption de chaleur, sans être susceptibles de dissociation réversible. Le gaz ammoniac, par exemple, en tant que formé d'azote et d'hydrogène, est détruit par une élévation convenable de la température, sans être régénéré pendant la période inverse du refroidissement. De même la combinaison de l'iode et de l'oxygène libre formant l'acide iodique, lequel ne se produit pas directement à aucune température par l'union des éléments; tandis qu'il se décompose entièrement lorsqu'on l'échauffe, sans donner lieu à des phénomènes de dissociation. De même encore la combinaison de l'oxygène libre avec l'acide arsénieux pur, pour former l'acide arsénique, etc. On cite ici des exemples empruntés à des réactions qui ont été étudiées en détail et expérimentalement.

La réversibilité est surtout inconnue dans l'étude des combinaisons endothermiques, formées avec une absorption de chaleur considérable, telles que le gaz hypochloreux, le bioxyde d'azote, l'ozone, l'eau oxygénée, etc. En fait, pour les combinaisons que l'on vient de nommer, et tant qu'elles demeurent endothermiques, personne n'a jamais constaté qu'il existât, à aucune température, une tension finie de dissociation entre le composé et ses éléments. Au contraire, les expériences exécutées avec précision numérique ont prouvé que l'ozone, l'acide hypochloreux, l'eau oxygénée ne possèdent, dans aucune condition connue, une tension proprement dite de dissociation. Quand on les maintient à une tempéra-



ture constante, ces composés se détruisent à la longue jusqu'à la dernière trace; et leur destruction a lieu avec une vitesse qui croît sans cesse, à mesure que la température devient plus élevée, et qui ne tarde pas à devenir explosive : j'ai publié de nombreuses déterminations qui mettent ces points hors de doute. La notion de réversibilité ne paraît donc point applicable à de tels composés; du moins, on le répète, *tant qu'ils demeurent endothermiques.* Dès lors, le théorème précédent, irréprochable peut-être au point de vue d'un calcul absolument mathématique, ne saurait être regardé, au point de vue expérimental, que comme une pure spéculation.

Il convient d'ajouter que cela ne veut pas dire qu'une combinaison endothermique, incapable de se former par l'union directe de ses éléments à la température ordinaire, ne puisse se former directement et donner lieu à des phénomènes d'équilibre, à une température plus élevée; mais c'est à une condition fondamentale, celle de rentrer à ce moment dans la règle : une semblable combinaison étant, dans certains cas, susceptible de devenir exothermique, à la température où elle prend naissance réellement. La chose peut arriver notamment, à cause des changements isomériques subis à cette température par les éléments, ou par leurs composés. Il ne s'agit pas ici d'hypothèses, car j'ai fourni bien des exemples de ces changements de signe thermique des réactions dans l'*Essai de Mécanique chimique.*

Ainsi s'explique, par exemple, la synthèse directe de l'acétylène, composé si fortement endothermique à la température ordinaire, lorsqu'on en évalue la formation à partir du carbone solide et polymérisé. Mais vers 4000°, température de sa synthèse effective, l'échauffement du carbone solide, envisagé isolément, transforme d'abord cet élément en un gaz, dont l'existence est constatable par diverses épreuves. L'acte de l'échauffement accroît ainsi considérablement l'énergie de ce même élément; puis le gaz résultant de la vaporisation du carbone se combine à l'hydrogène, avec un dégagement de chaleur qu'on peut même évaluer approximativement : pour chaque atome de carbone et d'hydrogène entrant en combinaison, il serait supérieur à $+34^{Cal}$ et même à $+42^{Cal}$ (1).

De même le sulfure de carbone est endothermique à la température ordinaire, lorsqu'on le suppose formé à partir du soufre solide et polymérisé. Mais le soufre envisagé isolément gagne de l'éner-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IV, p. 157.

gie, sous l'influence de l'échauffement, lorsque cet élément passe de l'état solide à l'état gazeux, d'abord tricondensé, puis à l'état de gaz monocondensé : dernier état qu'il possède à la température réelle de la synthèse du sulfure de carbone, telle que 800°. Les faits connus et les analogies indiquent que cette énergie additionnelle prendrait alors une valeur suffisante pour rendre exothermique la combinaison du soufre et du carbone. Le sulfure de carbone et l'acétylène, aux températures où ils constituent des composés exothermiques, deviennent dès lors susceptibles de dissociation.

Dans les conditions de la synthèse directe de l'acétylène et du sulfure de carbone, la chaleur totale, mise en jeu depuis les éléments solides, résulte en définitive de la superposition de deux quantités, savoir : la chaleur mise en jeu dans les changements d'état des éléments solides, changements produits par les énergies calorifiques, et la chaleur mise en jeu dans la combinaison des éléments gazeux, laquelle est attribuable à l'action chimique proprement dite. Ce sont là, d'ailleurs, des faits d'expérience, et leur calcul, soit d'après les règles de l'entropie, soit d'après celles du principe du travail maximum, repose au fond sur des évaluations analogues : ils ne sont pas plus en opposition avec les unes qu'avec les autres.

Nous ne discuterons pas ici les effets produits dans un système dont les différents points sont à des températures inégales; nous bornant à observer que, dans de tels effets, il n'y a rien qui ressemble à un équilibre permanent et subsistant à température constante.

En résumé, les faits connus n'autorisent pas à envisager les combinaisons endothermiques, en général, et *tant qu'elles conservent ce caractère,* comme susceptibles d'équilibres réversibles.

Ces réserves faites, il convient d'insister encore sur une circonstance capitale, à savoir que l'entropie ne saurait être définie rigoureusement, en l'état actuel de nos connaissances, autrement que dans un sens purement mathématique. Je ne sais quelles découvertes nous réserve l'avenir; mais, jusqu'à ce jour, et au sens physico-chimique, comme il arrive souvent lorsqu'on passe des définitions thermodynamiques pures aux mécanismes réels des phénomènes physiques, l'entropie est une notion obscure et une quantité inconnue, inaccessible à l'expérience dans le plus grand nombre des cas, et dont la définition jette bien peu de lumière sur la prévision ou l'interprétation de la plupart des phénomènes chimiques.

La question qui se pose maintenant est de savoir si la quantité de

chaleur mise en jeu dans les phénomènes chimiques ne doit pas être partagée en deux portions : l'une, comprenant les variations d'énergie dans un système privé de chaleur; l'autre, celles qui sont dues à l'acte de l'échauffement; l'entropie s'appliquant essentiellement à ces dernières. C'est sur ce point que vont rouler les explications qui suivent.

§. 4. — Comparaison entre les conséquences du principe du travail maximum et celles de l'entropie.

1. Pour comparer les prévisions qui résultent du principe de l'entropie avec celles du principe du travail maximum, cherchons d'abord à évaluer l'entropie vers le terme où les corps ne contiendraient plus de chaleur, comme nous l'avons fait pour le travail maximum. A cette limite, il y a dépense d'énergie lorsqu'on passe des éléments à leur combinaison; cette dépense étant mesurée par la quantité de travail, évaluable en unités calorifiques, que nous avons désignée par Q. Quelle est alors l'entropie des éléments? Quelle est l'entropie de leurs combinaisons? Quelle est enfin la variation survenue, lorsqu'on passe des éléments à leurs combinaisons?

Je ne crois pas que les théories thermodynamiques actuelles permettent de répondre avec rigueur à aucune de ces questions. En effet, l'entropie étant représentée par $\int \frac{dQ}{T}$, on a $dQ = c\,dT$, en général; c étant la chaleur spécifique, qui est elle-même fonction de T. Mais, à basse température et pour les corps solides, on peut admettre, d'après les données connues des physiciens, $c = \text{const.}$ Dès lors, au voisinage du zéro absolu, l'entropie tendrait vers la valeur $-\infty$: ce qui montre que les raisonnements à l'aide desquels on évalue cette fonction perdent vers cette limite toute signification physique ou chimique.

2. Prenons maintenant les corps à une température réelle, T, pour laquelle les chaleurs spécifiques des éléments solides et celles de leurs composés, également solides, satisfassent aux relations expérimentales de constance et d'égalité signalées plus haut. Ceci étant admis, la différence entre l'entropie des éléments et celle des composés sera, à cette température,

$$S_a - S_b + (c + c_1 + c_2 + \ldots)\int \frac{dT}{T} - (c' + c'_1 + \ldots)\int \frac{dT}{T},$$

$S_a - S_b$ étant la différence au zéro absolu.

Mais la somme

$$c + c_1 + c_2 \ldots$$

relative aux éléments solides est, avons-nous dit, la même que la somme

$$c' + c'_1 + \ldots$$

relative à leurs composés, également solides. Dès lors, la différence des entropies à T sera la même qu'au zéro absolu.

3. Pour déterminer l'énergie utilisable, il est nécessaire de faire une hypothèse. La plus vraisemblable paraît être de supposer le produit $T(S_a - S_b)$ nul au zéro absolu. D'après cette hypothèse, la chaleur totale de réaction serait entièrement transformable en travail, et donnerait la mesure de l'énergie chimique, dans les systèmes privés de chaleur. Cette énergie chimique demeurerait intégralement disponible pour les corps solides, non seulement au zéro absolu, mais à toute température : nous sommes ainsi ramenés au principe du travail maximum, pour la comparaison des différents systèmes de combinaisons résultant de l'union des éléments, toujours dans l'état solide, mais à la température T.

Ainsi, dans ces limites relatives à l'état solide, les deux fonctions de l'énergie envisagées, travail maximum ou entropie, conduiraient aux mêmes conséquences.

4. On arriverait à la même conclusion, si l'on comparait la chaleur de combinaison sans condensation des gaz supposés parfaits et envisagés, par hypothèse, depuis le zéro absolu; ces gaz réagissant indépendamment de tout travail mécanique extérieur. Il suffirait d'admettre, comme on l'a reconnu dans une première approximation, que la chaleur spécifique des gaz composés sans changement de volume est égale à la somme de celles de leurs éléments. Ceci posé, on arriverait aux mêmes conclusions que pour l'état solide; bien entendu, en définissant de même la variation d'entropie au zéro absolu. J'avais signalé depuis longtemps la constance de la chaleur de formation des composés gazeux formés sans condensation : M. Gibbs a reproduit ce théorème.

5. Il s'agit maintenant d'envisager les changements d'états successifs que les corps de nos systèmes pourront éprouver, si on les soumet à l'influence d'une température croissante. Partons donc de l'état solide. A mesure que l'on élève davantage la température,

l'égalité

$$\Sigma c = \Sigma c'$$

se vérifie de moins en moins exactement. Néanmoins, dans l'état solide, la différence entre ces deux quantités demeure généralement faible; c'est-à-dire que la variation de l'énergie non utilisable entre le système initial et le système final est sensiblement nulle, étant accrue ou diminuée seulement d'une quantité minime. En d'autres termes, la quantité Q demeure presque en totalité disponible pour la transformation chimique : il en est ainsi, tant que la température n'est pas trop élevée, ou qu'il ne survient ni changement d'état physique, ni dissociation dans le système.

6. Cependant, si l'on fait intervenir des températures croissantes, la chaleur dégagée par la transformation de l'un des systèmes envisagés dans un autre système, c'est-à-dire $Q - Q'$, finira par se compliquer, en raison des changements d'états, tels que fusion, vaporisation de chacun de ses composants; et même, si l'intervalle de température est très considérable, en raison de l'inégalité des chaleurs spécifiques; chacune de ces circonstances donnant lieu à des absorptions de chaleur propres et susceptibles de changer le signe de la différence $Q - Q'$. Dans ces conditions, la variation de la chaleur non utilisable prend également des valeurs très différentes : toute fusion qui absorbe une quantité de chaleur F_1, à la température T_1, donnant lieu à une variation d'entropie $\frac{F_1}{T_1}$; de même, toute vaporisation W_1, opérée à T'_1, donne lieu à une variation d'entropie $\frac{W_1}{T'_1}$. Enfin les deux sommes $\int \frac{c\,dT}{T} - \int \frac{c'\,dT}{T}$ peuvent devenir fort inégales, du moment où c n'est plus envisagé comme une constante, mais comme une fonction de la température. Cette fonction est représentable d'ailleurs, comme on le sait par les expériences des physiciens, à l'aide d'une formule telle que

$$a + bt + ct^2 + \ldots,$$

formule intégrable et qui se réduit souvent à ses deux premiers termes.

7. Pour les cas de ce genre, il n'est plus possible d'appliquer avec certitude le principe expérimental du travail maximum; mais on peut s'en servir encore, comme d'un mode de calcul fournissant des données probables, dans un grand nombre de circonstances

où les chaleurs spécifiques totales des systèmes comparés demeurent voisines et où les changements d'états sont compensés en nombre et le sont aussi approximativement par leurs valeurs calorimétriques. Dans ces conditions, on conçoit que le signe de la différence $Q - Q'$ ne saurait être influencé que faiblement par la valeur complémentaire, déduite des variations d'entropies.

C'est ce que vérifient, en effet, une multitude de comparaisons expérimentales, tirées des phénomènes de substitution entre les métalloïdes unis aux métaux, de substitution entre les métaux formant des composés salins, de substitution entre les acides, entre les bases, enfin de double décomposition.

8. Soient, par exemple, les couples de réactions des éléments halogènes sur les sels haloïdes, tels que

(1) Cl + MBr et Br + MCl;
(2) Cl + MI et I + MCl;
(3) Br + MI et I + MBr.

Ces réactions peuvent être rapportées soit à l'état gazeux des éléments halogènes, soit à leur état solide; les sels ayant dans tous les cas l'état solide. Pour l'état gazeux des divers éléments halogènes, si les deux gaz antagonistes sont à la même pression et à la même température, ils ont le même volume, et la variation d'entropie peut être regardée comme négligeable. Dès lors, la réaction sera déterminée par la différence $Q - Q'$, évaluée à la température actuelle, soit pour

(1) $105^{Cal},700 - 99^{Cal},300 = 6^{Cal},400$,
(2) $105^{Cal},700 - 87^{Cal},000 = 18^{Cal},700$,
(3) $99^{Cal},300 - 87^{Cal},000 = 12^{Cal},300$.

La prévision des résultats, en tenant compte de l'entropie, se déduit donc des mêmes données qu'avec le principe du travail maximum.

Faisons maintenant un autre calcul, celui qui part de l'état solide des éléments au zéro absolu et qui envisage les effets successifs de l'échauffement sur chacun d'eux.

Calculons donc, pour chacun de ces systèmes, la chaleur de formation, au moyen de ses composants solides, et faisons le calcul à deux températures inégales, telles que le zéro absolu et 473° (c'est-à-dire 200° centigrades), température à laquelle les change-

ments d'état sont compensés, les trois éléments halogènes étant devenus gazeux.

Nous possédons toutes les données nécessaires pour les sels haloïdes, en admettant que la chaleur spécifique du composé solide est égale à la somme de celles des composants solides, les unes et les autres étant indépendantes de la température entre les limites envisagées : hypothèse qui est vraie approximativement, et qui le demeure à un degré suffisamment exact, dans le cas fort probable (d'après les analogies connues) où les faibles variations des chaleurs spécifiques seraient proportionnelles pour les trois sels haloïdes formés par un même métal.

Quant aux éléments eux-mêmes, on connaît les chaleurs spécifiques atomiques du brome dans ses trois états : solide (6,7 pour Br), liquide (9,0), et gazeux (4,4 à p. c.), d'après les expériences de Regnault, ainsi que les chaleurs de fusion à $-7°$ C. (d'après Regnault, $1^{Cal},300$) et de volatilisation à $+58°$ C. ($3^{Cal},500$, d'après mes expériences). La chaleur spécifique atomique de l'iode dans l'état solide (6,8), et dans l'état gazeux (4,3 à p. c.), est connue; mais les chaleurs spécifiques de cet élément dans l'état liquide, ainsi que ses chaleurs de fusion et de vaporisation, réclament de nouvelles déterminations. Enfin, on connaît la chaleur spécifique atomique du chlore gazeux (4,3 à p. c., d'après Regnault), ainsi que ses températures de fusion ($-75°$ C.) et d'ébullition ($-33°$ C.). Pour rendre le calcul praticable, nous admettrons en outre que la chaleur spécifique atomique du chlore solide est la même que celles du brome et de l'iode, sous le même état; la chaleur spécifique atomique du chlore liquide et celle de l'iode liquide, les mêmes que celles du brome liquide; la chaleur de fusion atomique du chlore, la même que celles du brome et de l'iode, lesquelles sont d'ailleurs à peu près les mêmes, ainsi qu'il arrive en général pour les éléments et composés similaires. Enfin nous admettrons la proportionnalité approchée entre les chaleurs de vaporisation moléculaires et les températures absolues, comme il paraît résulter des travaux les plus modernes (p. 23) : ce qui donne, en prenant comme point de départ celle du brome, les valeurs suivantes : pour le chlore, $2^{Cal},600$; pour le brome, $3^{Cal},500$; pour l'iode, $4^{Cal},800$.

On voit par ces détails combien est grand le nombre des données physiques et chimiques nécessaires pour rendre possible l'exécution d'un calcul exact de l'entropie : peut-être même serait-il difficile de trouver un exemple général, autre que celui que l'on en-

visage ici, qui se prête à un calcul complet. Afin de préciser davantage, rapportons les calculs aux trois sels de potassium solides.

K + I solide = KI solide	dégage.........		+ $80^{\text{Cal}},000$
K + Br solide = KBr solide	»	....	+ 94,200
K + Cl solide = KCl solide	»	....	+ 102,500 environ

En passant du zéro absolu à 473° absolu (c'est-à-dire à 200° C.), Cl absorbe

$$198 \times 0{,}0067 + 1^{\text{Cal}}{,}300 + 42 \times 0{,}009 + 2^{\text{Cal}}{,}600 + 233 \times 0{,}0043 = 6^{\text{Cal}}{,}607;$$

Br absorbe

$$266 \times 0{,}0067 + 1^{\text{Cal}}{,}300 + 65 \times 0{,}009 + 3^{\text{Cal}}{,}500 + 142 \times 0{,}0044 = 7^{\text{Cal}}{,}792;$$

I absorbe

$$386 \times 0{,}0068 + 1^{\text{Cal}}{,}500 + 63 \times 0{,}0137 + 4^{\text{Cal}}{,}806 + 24 \times 0{,}0043 = 9^{\text{Cal}}{,}892.$$

Il résulte de ces données les valeurs que voici, pour la chaleur dégagée par la formation, depuis les éléments, des trois couples de systèmes suivants :

	Au zéro absolu.	Différence.	A la température absolue + 473°.
Br + KCl..........	$102^{\text{Cal}},500$	$8^{\text{Cal}},300$	$8^{\text{Cal}},300 - 1^{\text{Cal}},185$
Cl + KBr..........	94,200		
I + KCl.........	102,500	22,500	22,500—3,285
Cl + KI...........	80,000		
I + KBr..........	94,200	14,200	14,200—2,100
Br + KI...........	80,000		

Le calcul de la variation d'entropie de chaque couple, envisagé successivement au zéro absolu et à 473°, est plus compliqué, quoique facile à établir par des formules connues.

On a, en effet, pour le chlore qui fond à 198° et bout à 240° (températures absolues), le calcul étant établi pour 473° (c'est-à-dire pour 200° C.),

$$0{,}0067 \times \log \text{nép}\, 198 + \tfrac{1300}{198} + 0{,}009 \; (\log \text{nép}\, 240 - \log \text{nép}\, 198)$$
$$+ \tfrac{2600}{240} + 0{,}0043 \, (\log \text{nép}\, 473 - \log \text{nép}\, 240) = 0{,}0268.$$

De même pour le brome : 0,0255;

Pour l'iode : 0,0222.

Nous admettrons toujours que la variation d'entropie est la

même pour chacun des trois sels solides correspondants : KCl, KBr, KI.

Ceci posé, à la température absolue 473°, lorsqu'on passe du système : Cl + KBr au système : Br gaz + KCl, la chaleur correspondant à la variation d'entropie entre le zéro absolu et 473° sera représentée par la différence

$$(0,0268 - 0,0255 = 0,0013) \times 473 = 0^{Cal},615$$

(au lieu de 1,185).

Lorsqu'on passe du système : Cl + KI au système : I gaz + KCl, la variation de chaleur correspondante sera représentée par

$$(0,0268 - 0,0222 = 0,0066) \times 473 = 3^{Cal},122$$

(au lieu de 3,285).

Enfin, lorsqu'on passe du système : Br gaz + KI, au système I gaz + KBr, la variation de chaleur correspondante sera représentée par

$$(0,0255 - 0,0222 = 0,0033) + 373 = 1^{Cal},561$$

(au lieu de 2^{Cal},100).

9. On voit que, dans tous les cas, la chaleur correspondant à la variation de l'entropie, lorsqu'on passe d'un système à l'autre, — quantité qu'il faut déduire de la chaleur de réaction pour obtenir la chaleur transformable en travail, — est de l'ordre de grandeur de celle qu'il faut retrancher de la réaction rapportée à l'état solide : l'écart ne dépasse guère la moitié d'une grande Calorie, et ce faible écart peut même résulter, en tout ou en partie, de l'incertitude des nombreuses données expérimentales mises en œuvre.

En d'autres termes, la prévision de la réaction déduite, soit du principe du travail maximum, soit du principe de l'entropie, est identique.

Ce rapprochement subsiste avec des valeurs numériques presque égales, pour les températures absolues plus élevées que 473°, tant que les sels ne changent pas d'état.

10. Les relations qui existent entre les chaleurs latentes de vaporisation et de fusion des corps appartenant à une même famille méritent d'être précisées : donnons, à cet égard, quelques développements, afin de montrer comment ces relations interviennent dans le calcul des variations d'entropie des systèmes.

On connaît la formule qui détermine la chaleur latente de vapo-

risation, d'après les notions thermodynamiques:

$$\frac{L}{T} = (u' - u)\frac{dp}{dT},$$

L étant la chaleur de vaporisation; T la température absolue de vaporisation sous une pression p; u' et u les volumes respectifs occupés par le poids de matière gazeuse, ou liquide, qui absorbe la chaleur L. Admettons, pour plus de clarté, que ce poids soit égal au poids moléculaire du corps vaporisé, L sera la chaleur moléculaire de vaporisation à la température T. Il en résulte d'abord que la valeur de u' sera la même pour tous les corps, d'après l'une des lois fondamentales de la Chimie.

Il y a plus : si nous comparons des corps appartenant à une même famille, les composés homologues par exemple, en Chimie organique, les volumes moléculaires liquides seront identiques, ou sensiblement, au point d'ébullition, sous une même pression (loi de Kopp); c'est-à-dire que les valeurs de u et, par conséquent, celles de $(u' - u)$ seront les mêmes pour tous les corps de la même famille.

La similitude de propriétés qui existe entre les corps homologues, ou similaires, c'est-à-dire possédant une constitution moléculaire semblable, entraîne, en outre, une conséquence, vérifiée en fait pour un certain nombre de cas, à savoir l'identité approximative de la dérivée de la pression, $\frac{dp}{dT}$, pour ces groupes de corps.

D'où résulte cette autre conséquence, formulée dans ces dernières années, notamment par M. Trouton, à savoir que la chaleur latente de vaporisation moléculaire des corps homologues, et plus généralement des corps possédant une constitution moléculaire semblable, est proportionnelle à leur température absolue

$$L = kT.$$

La chaleur latente de fusion étant exprimée par une formule semblable,

$$\frac{L_1}{T_1} = (u'_1 - u_1)\frac{dp_1}{dT_1},$$

les mêmes considérations seront applicables à la chaleur de fusion moléculaire des corps possédant une constitution semblable, si l'on admet que les valeurs respectives u'_1, u_1, $\frac{dp_1}{dT_1}$ satisfont aux mêmes relations que ci-dessus.

On peut même concevoir comme probable l'existence de rela-

tions analogues entre les expressions respectives des chaleurs spécifiques moléculaires solides, liquides et gazeuses des composés homologues ou similaires, ces chaleurs spécifiques étant regardées comme des fonctions de la température absolue; mais la vérification de semblables formules est difficile, à cause du manque de données expérimentales. En raison de cette circonstance, je m'attacherai surtout aux chaleurs de vaporisation.

M. Louguinine a vérifié récemment (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 646) la relation précédente entre les chaleurs de vaporisation pour les alcools normaux de la série $C^nH^{2n+2}O$; elle existe aussi pour les acides $C^nH^{2n}O^2$. En outre, la valeur numérique de la chaleur de vaporisation de ces derniers deviendrait la même que celle des alcools, si on la ramenait à un même état de condensation, c'est-à-dire à leur densité de vapeur normale : ce qui s'explique par une similitude bien connue entre la formule de constitution des alcools,

$$C^nH^{2m-1}.H^2(HO),$$

et celle des acides qui en dérivent :

$$C^nH^{2m-1}.O(HO).$$

Enfin, la constante commune aux deux séries est la même que pour l'eau. Dans d'autres séries, une constante analogue à k paraît exister aussi, avec une valeur qui n'est pas tout à fait la même, sans en différer beaucoup.

11. Ceci étant admis, il en résulte des conséquences importantes pour le calcul de la variation d'entropie, rapportée aux poids moléculaires, dans toute réaction de double décomposition, où interviennent les alcools homologues, les acides homologues et l'eau.

En effet, dans une réaction de ce genre, si l'on remplace un alcool par son homologue, la variation d'entropie, attribuable au changement d'état produit par le passage des deux systèmes comparés, depuis l'état liquide jusqu'à l'état gazeux, est nulle. De même, si l'on remplace un acide par son homologue; de même, si l'on remplace un acide par un alcool; de même encore, si l'on remplace un acide ou un alcool par une molécule d'eau. C'est ce qui résulte immédiatement de la relation

$$L = kT.$$

Les mêmes relations existent probablement, dans un grand nombre de cas, pour le passage de l'état solide à l'état liquide; la variation d'entropie produite par ce changement, rapportée aux

poids moléculaires, dans toute réaction où les alcools homologues, les acides homologues, l'eau enfin, se remplacent réciproquement, serait sensiblement nulle.

Ajoutons enfin qu'en pratique et d'après les faits connus, les chaleurs spécifiques moléculaires des liquides homologues offrent entre elles des relations analogues, quoique non étudiées jusqu'ici d'une façon approfondie : ce qui est encore conforme à la notion théorique générale signalée plus haut. Or, de telles relations tendraient également à annuler, ou tout au moins à amoindrir, l'influence des variations d'entropie produites par les substitutions entre corps similaires.

Bref, on est conduit ainsi à regarder le changement d'entropie comme tendant à demeurer le même, dans une même réaction fondamentale opérée entre des corps de constitution moléculaire semblable, tels que la Chimie organique en présente de nombreuses séries.

En fait, j'ai déjà signalé plus haut (p. 19) l'importance de ces relations dans la comparaison des substitutions entre le chlore, le brome et l'iode, c'est-à-dire entre des éléments de même famille, au point de vue de la similitude des conséquences chimiques, déduites soit du principe de travail maximum, soit de l'entropie. Il m'a paru utile d'en montrer ici la grande généralité, sur d'autres exemples et par des faits et des analogies constatés d'autre part, en Chimie organique spécialement.

12. Ainsi, la quantité de chaleur correspondante à la variation d'entropie est de l'ordre de grandeur de celle qu'il faut retrancher de la réaction rapportée à l'état solide : non seulement dans le cas des substitutions entre éléments analogues, comme on vient de le prouver, mais aussi dans tous les cas de substitution, ou de double décomposition, envisagés en dehors des limites de dissociation et rapportés à un même état pour les corps correspondants, et spécialement tel que l'état solide, ou bien l'état gazeux, à volumes égaux.

13. Insistons maintenant sur *une condition essentielle qu'il convient d'observer dans ces comparaisons, c'est de tenir compte de la totalité des composés susceptibles d'exister isolément dans les conditions des expériences;* composés dont les équations schématiques présentées dans les cours et ouvrages d'enseignement négligent une partie : spécialement ceux que l'on appelle des *composés secondaires,* quoique de tels composés interviennent dans les réactions

réelles et, par conséquent, dans la vraie Mécanique chimique. Je ne veux pas parler des composés intermédiaires, formés temporairement et disparaissant à la fin, mais des composés secondaires qui subsistent dans le système final et qui concourent, dès lors, nécessairement à l'équilibre définitif.

Sans doute, il résulte de là certaines difficultés; mais la multiplicité de ces composés secondaires est établie par des faits d'expériences, ainsi que leur état actuel de combinaison complète, ou incomplète, c'est-à-dire de dissociation. Ils jouent un rôle essentiel dans les mécanismes effectifs, qui président à la marche de la plupart des transformations chimiques et règlent les équilibres : leur connaissance a enrichi la Science des notions les plus intéressantes. On ne saurait tirer de là aucun reproche pour les théories actuelles, toute théorie devant d'abord se plier aux faits observés. En tout cas, il est indispensable d'en tenir compte, lorsqu'on veut appliquer la notion d'entropie aux phénomènes chimiques : car cette notion, de même que le principe du travail maximum, suppose donnés tous les composés susceptibles d'exister, et dans l'état même où ils sont constatables par expérience au sein du système initial et du système final.

14. Observons à cet égard comme chose bien entendue que, lorsqu'une transformation s'effectue *à température constante*, par des composés intermédiaires, non préexistants, et qui disparaissent à la fin, ceux-ci représentent uniquement des mécanismes susceptibles de diriger la réaction vers son accomplissement final, sans y introduire d'énergie utilisable et sans que de tels composés entrent dans le calcul de la perte totale d'énergie, accomplie lorsqu'on passe de l'état initial à l'état final. Dans ce calcul, je le répète, il n'y a pas lieu d'en tenir compte. C'est là un principe que j'ai posé nettement, dès le début de mes études; je l'ai même employé très souvent pour mesurer des quantités, réputées jusque-là inaccessibles à l'expérience, telles que la chaleur de formation des composés organiques par leurs éléments : les applications que j'en ai faites ont toujours satisfait à la condition fondamentale qui vient d'être rappelée.

15. Pour nous borner à un ordre de phénomènes très généraux et dont l'explication n'a été ramenée à des principes généraux que par la Thermochimie [1], on peut vérifier le développement expéri-

---

[1] *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. XVIII, p. 85. — *Leçons professées au Collège de France en* 1865. — *Essai de Mécan. chim.*, t. II, p. 67, 453-465.

mental des faits et des raisonnements fondés sur ces lois, dans mes recherches relatives aux *affinités prédisposantes,* à l'*état naissant,* aux *actions dites de présence,* et spécialement dans mes études sur la théorie des doubles décompositions en Chimie organique ([1]), sur l'analyse expérimentale des décompositions de l'eau oxygénée ([2]), sur les réactions dites *catalytiques* du platine ([3]) et sur les fermentations ([4]).

16. C'est surtout dans les cas de dissociation, exclus expressément des calculs et considérations qui précèdent, que l'entropie joue un rôle essentiel et introduit des prévisions qui échappent en partie à l'énoncé primitif du principe du travail maximum. Il y a là, en effet, un côté fondamental de la question, développé depuis mes premières recherches de Mécanique chimique, et dû aux travaux de MM. Gibbs et Helmholtz sur l'énergie non utilisable; il en est résulté tout un ordre de notions nouvelles et très essentielles. Mais ce n'est pas une raison pour prétendre, comme on l'a fait parfois à la légère, contester l'importance et l'existence même des lois, antérieurement constatées par l'observation des faits; alors que ces lois ne sont nullement détruites, mais simplement modifiées dans une partie de leur interprétation et qu'elles demeurent indispensables pour l'intelligence générale des phénomènes.

17. Le principe même du travail maximum ne subit pas par là d'atteinte : qu'il s'agisse de la quantité de chaleur Q, ou de la quantité $Q - T(S_a - S_b)$, ce sera toujours la considération de l'état final et de l'état initial qui déterminera la possibilité d'une réaction directe, à la température à laquelle on l'accomplit. Les découvertes des sciences expérimentales forment une chaîne continue; les faits et les relations positives établis aujourd'hui en Thermochimie ne sauraient être renversés ; mais ils sont susceptibles d'être développés et perfectionnés indéfiniment par l'introduction de notions et de faits nouveaux ; c'était la conclusion de mon *Essai de Mécanique chimique* ([5]) : chacun doit désirer un semblable progrès et y applaudir.

([1]) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse,* p. 403; 1864. — *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 29 et 436.

([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.,* 5e série, t. XXI, p. 146, 164, etc.

([3]) Même Recueil, 5e série, t. XXX, p. 516, 536, 538.

([4]) Même Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 57. — *Essai de Mécan. chim.,* t. II, p. 55.

([5]) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 757.

CHAPITRE II.

LES CHALEURS SPÉCIFIQUES.

Première section. — DÉFINITION DES CHALEURS SPÉCIFIQUES MOYENNES ET ÉLÉMENTAIRES.

1. La chaleur dégagée dans une réaction varie avec la température en raison des changements d'état et de la différence entre les chaleurs spécifiques des corps composants et celles des produits. En effet, j'ai établi (¹) que la variation de la chaleur de combinaison est exprimée par la formule chimique générale

$$Q_T - Q_t = U - V;$$

U représentant la chaleur totale absorbée par les composants, supposés portés de la température t à la température T, et V la quantité analogue pour les produits.

Rappelons ici quelques définitions relatives aux températures et aux chaleurs spécifiques.

2. *Températures. — Les changements de température sont proportionnels aux dilatations d'une certaine masse d'air sous pression constante :* définition justifiée par ce fait que la dilatation d'un volume d'air déterminé, à une température constante et sous une pression donnée, représente un travail mécanique extérieur bien défini. L'unité de température, c'est-à-dire le degré, répond, dès lors, à une définition tout à fait précise. En fait, le travail extérieur est sensiblement le même pour une même dilatation d'un gaz quelconque, envisagé à une température et sous une pression suffisamment éloignées de son point de liquéfaction. Ajoutons enfin que,

(¹) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. VI, p. 303; 1865. — *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 104.



d'après les observations des physiciens, les dilatations d'une même masse d'air, à partir d'une température donnée, comprise entre 0° et 300° et même au delà, sont elles-mêmes proportionnelles aux quantités de chaleur nécessaires pour les produire, toutes les fois que la pression n'est pas trop considérable, ou bien la température trop basse, ou trop élevée. Mais cette proportionnalité ne saurait être prise comme mesure de toutes les températures, ainsi qu'il sera dit plus loin. Au lieu de rapporter cette définition des températures à la dilatation de l'air, on peut la rapporter à celle de l'hydrogène, gaz plus éloigné encore de son point de liquéfaction : la définition de la température demeurera sensiblement la même.

3. On appelle en physique *chaleur spécifique moyenne*, c, le quotient de la quantité de chaleur q, employée à échauffer l'unité de poids d'un corps, pris sous un état déterminé, solide, liquide ou gazeux, pendant un certain intervalle de température exprimé en degrés, par le nombre de degrés $t_1 - t_0$, qui exprime cet intervalle.

$$c = \frac{q}{t_1 - t_0}.$$

On suppose qu'il n'y a point de changement d'état dans cet intervalle.

4. Faisons décroître indéfiniment l'intervalle $t_1 - t_0$.

q se réduira à dq, et c tendra vers une limite γ, soit

$$\gamma = \frac{dq}{dt}.$$

Cette limite est ce qu'on appelle la *chaleur spécifique élémentaire,* rapportée à l'unité de poids.

Si q est proportionnel à la différence des températures, comme il arrive pour l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et quelques autres gaz, au voisinage de la température et de la pression ordinaires, γ sera une quantité constante et égale à c.

Mais, dans la plupart des cas, q varie suivant une autre loi : loi que l'on peut représenter par une formule empirique, déduite des valeurs numériques des expériences, telle que

$$q = at + bt^2 + dt^3 + \dots.$$

On tire aisément de cette formule la valeur de la *chaleur spécifique élémentaire,* à la température t, soit

$$\gamma = a + 2bt + 3dt^2 + \dots.$$

D'autre part, il est clair que, d'après sa définition, la *chaleur spécifique moyenne* c_{t_1}, ou plus simplement c_1, comptée depuis zéro jusqu'à t_1, sera exprimée par la formule

$$c_1 = a + bt_1 + dt_1^2 + \dots.$$

Les chaleurs spécifiques, telles que je viens de les définir, sont rapportées en Physique à l'unité de poids. Mais, en Chimie, il est préférable de tout ramener au poids moléculaire. Soit M ce poids; nous multiplierons c par sa valeur et le produit Mc sera ce que nous appellerons la *chaleur spécifique moléculaire*, et le produit Mq représente la chaleur totale moléculaire. Nous désignerons ces quantités plus simplement par C, et par Q, dans le présent Ouvrage. On va y revenir.

On distingue encore pour les éléments chimiques le produit de la chaleur spécifique ordinaire par le poids atomique : c'est la chaleur spécifique atomique. Son emploi est moins général.

5. Soit encore $A = Ma$, $B = Mb$, etc. Le calcul des coefficients numériques A, B, D rapportés au poids moléculaire est facile ; dès que l'on a déterminé, par des expériences calorimétriques, les quantités Q_1, Q_2, Q_3, ou, ce qui revient au même, C_1, C_2, C_3. Si l'on se borne à la première puissance de t_1, ce qui suffit quand la variation de la chaleur spécifique est lente, c'est-à-dire dans la plupart des cas connus relatifs aux solides et aux gaz; dans ces conditions, dis-je, on aura

$$B = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}, \qquad A = \frac{C_1 t_2 - C_2 t_1}{t_2 - t_1},$$

C_1 et C_2 étant comptés respectivement depuis zéro jusqu'à t_1 et t_2.

6. Observons que l'on a, par définition,

$$Q = M \int_t^T \gamma \, dt.$$

7. Faisons une intégration analogue pour chacune des quantités de chaleur absorbées par les corps composants qui entrent dans une réaction chimique, aussi bien que par les produits, et ajoutons toutes ces quantités; nous aurons en définitive

$$U - V = M \int_t^T (\Sigma\gamma - \Sigma\gamma_1) \, dt.$$

Cette formule suppose qu'il ne se produit pas de changements d'état pendant l'intervalle $T - t$; ou bien, que ces changements s'accomplissent d'une manière progressive, de façon à demeurer compris dans l'expression théorique des chaleurs spécifiques.

Voulons-nous tenir un compte distinct des changements d'état, il faudra connaître la quantité de chaleur f absorbée par chacun d'eux. On a alors

$$U - V = \Sigma f - \Sigma f_1 + M \int_t^T (\Sigma\gamma - \Sigma\gamma_1)\, dt.$$

8. On peut encore écrire

$$Q_T = I + M \int_t^T (\Sigma\gamma - \Sigma\gamma_1)\, dt,$$

I étant une constante égale à $Q_t + \Sigma f - \Sigma f_1$, c'est-à-dire déterminée par la seule connaissance de la température originelle.

En d'autres termes :

La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque est représentée par une intégrale définie de la différence entre les chaleurs spécifiques élémentaires des composants et celles des produits, plus une constante.

On voit par là toute l'importance que présentent les chaleurs spécifiques en Thermochimie; car elles mesurent le travail progressif accompli par la chaleur sur les divers corps, tant simples que composés.

Examinons d'abord et d'une manière plus spéciale les propriétés thermiques des corps gazeux.

Deuxième section. — CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ.

§ 1. — Notions générales relatives aux gaz.

1. La chaleur spécifique des gaz est rapportée, d'ordinaire, soit à l'unité de poids, soit à l'unité de volume; ou bien encore au poids atomique pour les éléments, ou bien enfin à l'équivalent chimique. Pour simplifier les raisonnements et l'étude des réactions, nous adopterons une définition uniforme, à laquelle toutes les autres se ramènent aisément, et nous rapporterons la chaleur spécifique des gaz au *poids moléculaire*, c'est-à-dire à un poids capable d'occuper le même volume que 2 équivalents $= H^2$ (2^{gr}) d'hydrogène, ou

sensiblement *quatre fois le volume* occupé par l'ancien équivalent de l'oxygène gazeux, c'est-à-dire 8^{gr}. Ce poids moléculaire est constant pour tous les gaz, dans les conditions où ces gaz obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Nous venons de rappeler que le poids moléculaire de l'hydrogène, H^2, est égal à 2^{gr} : ce poids, pris à 0° et 760^{mm}, occupe $22^{lit},32$. A une température t et à une pression H, le dernier volume devient

$$(1) \qquad V = 22^{lit},32 \times \left(1 + \frac{t}{273}\right) \times \frac{760}{H}.$$

L'expression ci-dessus représente le *volume moléculaire* d'un gaz simple ou composé gazeux quelconque, à une température et à une pression quelconques; bien entendu dans les limites où le gaz obéit aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

2. Ainsi nous rapporterons la chaleur spécifique des gaz à leur poids moléculaire. Cette expression, que nous appellerons *chaleur spécifique moléculaire,* ou plus brièvement *chaleur moléculaire,* offre l'avantage de réunir dans un même nombre les deux valeurs désignées par les physiciens sous les noms de *chaleur spécifique en volume* et *chaleur spécifique en poids.* En effet, d'une part, en divisant la chaleur spécifique moléculaire par le poids moléculaire, on a la chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids; d'autre part, en divisant la chaleur spécifique moléculaire par le nombre 22,32, on a la chaleur spécifique rapportée à l'unité de volume.

3. La chaleur spécifique moléculaire elle-même peut être définie de deux manières distinctes, qui expriment deux quantités de chaleur différentes, savoir :

La chaleur spécifique moléculaire à pression constante, C_p ou C, laquelle est la plus facile à mesurer par expérience;

Et *la chaleur spécifique moléculaire à volume constant,* C_v ou K. Cette dernière est théoriquement plus simple que l'autre ; attendu que la chaleur spécifique à pression constante comprend à la fois la chaleur employée à élever la température du gaz d'un degré, et la chaleur employée à le dilater, laquelle produit un certain travail extérieur.

4. En général, les quantités de chaleur ainsi définies produisent divers ordres d'effets, savoir : un accroissement de la force vive des molécules gazeuses, certains travaux intérieurs et certains travaux extérieurs. Entrons dans quelques détails.

5. *Accroissement de la force vive des molécules gazeuses.* — D'après la théorie cinétique, cette force vive peut être décomposée en trois portions, relatives aux mouvements de translation, aux mouvements de rotation et aux mouvements de vibration.

Les mouvements de translation se rapportent à chaque molécule prise dans son ensemble; tandis que les autres mouvements se rapportent aux particules plus petites qui constituent chaque molécule en particulier. Ces particules plus petites pourront être de même nature chimique que l'ensemble : ce qui arrive nécessairement dans un gaz simple, tel que l'hydrogène ou l'azote, et ce qui peut arriver aussi dans un gaz composé.

Mais, dans un gaz composé, on devra en outre concevoir chacune des particules actuelles comme constituées par l'assemblage des particules, plus petites encore, qui forment les corps élémentaires [1]. Enfin ces dernières pourront être divisibles à leur tour en particules de même nature, et ainsi de suite.

Or, toutes ces particules, tant composées que simples, constituent des systèmes diversement assemblés; chacune d'elles doit être conçue comme oscillant autour de certaines positions d'équilibre; peut-être aussi comme tournant en même temps autour d'un certain axe de rotation.

L'action de la chaleur accroît, en général, la force vive de ces différentes espèces de mouvements.

6. *Travaux intérieurs et changements d'arrangements relatifs.* — La chaleur produit en même temps des travaux intérieurs, plus ou moins compliqués. En effet, l'accroissement de force vive des systèmes particuliers tend à résoudre les systèmes complexes, que ces systèmes particuliers constituent par leur assemblage, en des systèmes plus simples. C'est ainsi que les masses moléculaires complexes et condensées peuvent se résoudre en molécules moins grosses, de même nature chimique, simple ou composée. C'est ainsi encore que la molécule composée elle-même peut être détruite, avec mise en liberté de composés plus simples, voire même des particules élémentaires qui la constituent.

Des effets semblables peuvent être développés par les chocs

---

[1] C'est ce dernier ordre de particules que l'on désigne souvent sous le nom d'*atomes* : dénomination hypothétique, sinon même incorrecte, à la prendre dans un sens rigoureux. Mais on peut l'entendre d'un système assimilable par le caractère étroit de ses liaisons à une petite masse solide, indivisible par les forces ordinaires de la Physique et même de la Chimie. De là résulte encore le nom de *force vive atomique*.

survenus entre ces masses moléculaires. Ils peuvent encore être produits par leur simple rapprochement : de telle sorte que, par suite des échanges de force vive et des modifications dans les distances et les dispositions relatives des particules, certaines molécules se réunissent en masses complexes plus considérables, tandis que d'autres se séparent en systèmes plus petits et plus simples.

Ces réunions, aussi bien que ces séparations, peuvent être d'ailleurs, tantôt d'ordre chimique, tantôt d'ordre purement physique. Observons que chacune de ces réunions et de ces séparations dégage ou absorbe une certaine dose de chaleur; par suite d'une variation de l'énergie interne du système dont les effets s'ajoutent ou se retranchent, avec les effets produits par la chaleur et plus généralement par les autres énergies du dehors.

C'est surtout par l'étude des chaleurs spécifiques que nous pouvons essayer de démêler ces effets si multiples et si compliqués, et acquérir quelque notion sur les phénomènes qui se développent dans les gaz, au moment de leurs réactions.

§ 2. — Lois des gaz.

Il est nécessaire de rappeler ici brièvement les lois fondamentales de la théorie des gaz, telles qu'elles résultent des études expérimentales des physiciens.

1° *Loi de Mariotte ou de Boyle.* — Les volumes des gaz (v) sont en raison inverse des pressions (p) qu'ils supportent.

2° *Loi de Gay-Lussac.* — Tous les gaz permanents ont le même coefficient de dilatation.

3° Ce coefficient, $\alpha = \frac{1}{273}$, est indépendant de la pression et il ne varie pas avec la température; pourvu que la pression ne soit pas considérable et que le gaz soit éloigné de son point de liquéfaction.

On déduit des lois ci-dessus la relation caractéristique

$$vp = v_0 p_0 (1 + \alpha t),$$

v_0, p_0 se rapportant à la température zéro et à la pression $0^m,760$.

4° *Les poids des gaz simples ou composés, pris sous le même volume* (poids moléculaires), *sont proportionnels à leurs équiva-*

lents, multipliés par des nombres simples. C'est la seconde loi de Gay-Lussac.

Les équivalents sont, on le sait, définis en toute rigueur par les rapports de poids des corps simples qui se substituent les uns aux autres. Les poids atomiques leur étant proportionnels, à un multiple simple près, offrent une relation semblable avec les poids moléculaires.

Les lois précédentes sont applicables à tous les gaz, tant simples que composés.

Observons d'ailleurs que ce sont des lois limites, c'est-à-dire qu'elles se vérifient seulement d'une manière approchée et sous des pressions voisines de la pression atmosphérique. Cependant il ne faudrait pas que cette réserve jetât un doute sur l'existence physique des lois elles-mêmes. En effet, les résultats observés en Chimie dans la détermination des densités de vapeur, à diverses températures et sous diverses pressions, sont trop nombreux pour que l'on puisse refuser d'admettre la généralité des lois précédentes.

5° On déduit de ces lois que l'expression *du travail extérieur de dilatation de tous les gaz est la même :* je veux dire le travail G, développé par la dilatation, à pression constante et pendant un degré, d'un gaz quelconque, pris sous son poids moléculaire. Cette loi a été découverte par Dulong. On a, en effet,

$$G = \frac{1}{E} \alpha p_0 v_0, \text{ exprimé en calories;}$$

soit, pour $v_0 = 22,32$,

$$G = \frac{10335 \times 22,32}{426 \times 273} = 1^{c},984 \text{; ou } 2^{cal},0 \text{ en nombres ronds.}$$

Cette valeur est indépendante de la pression et de la température, pourvu que les lois précédentes soient observées.

6° *Loi des mélanges.* — La pression d'un mélange gazeux est la somme des pressions qu'exerceraient les gaz mélangés, si chacun d'eux occupait seul le volume du mélange. Cette relation n'est vraie que pour les gaz qui n'exercent point d'action chimique réciproque.

On en conclut encore que les molécules d'un même gaz n'exercent point les unes sur les autres d'action réciproque sensible, d'ordre physique ou chimique.

7° *Loi de Joule.* — Un gaz qui se dilate, sans effectuer de travail extérieur, ne donne lieu à aucun phénomène thermique.

Cette loi n'est vraie que pour les gaz simples et les gaz composés formés sans condensation. Pour de tels gaz, le travail extérieur de dilatation pendant un degré représente sensiblement la différence des deux chaleurs spécifiques :

$$G = C - K = 2,0 \text{ (ou plus exactement } 1,984).$$

8° *La chaleur spécifique d'un gaz parfait est constante,* c'est-à-dire indépendante de la température et de la pression. Jusqu'à ces derniers temps, cette loi a été admise *a priori* pour les gaz simples et les gaz composés formés sans condensation ; bien qu'elle ne fût établie par l'expérience qu'entre 0° et 200°, c'est-à-dire au voisinage de la température ordinaire, et pour des pressions faibles. En fait, la chaleur spécifique des autres gaz composés varie rapidement avec la température, même entre 0° et 200°. Les gaz simples eux-mêmes ne conservent pas une chaleur spécifique constante, lorsque la pression est considérable, ou la température très élevée. Je reviendrai en détail sur ce point.

9° *Loi de Dulong et Petit.* — D'après cette loi, tous les gaz simples, pris sous le même volume, absorberaient la même quantité de chaleur pour s'élever d'un degré. En d'autres termes, la chaleur spécifique moléculaire des gaz simples serait la même. Ceci n'est vrai également que pour certains gaz, ainsi qu'il va être dit.

En conséquence, on a admis que la chaleur spécifique moléculaire à pression constante des principaux gaz simples, à pression constante et au voisinage de la température ordinaire, peut être exprimée par le nombre 6,82, trouvé pour l'hydrogène :

$$C = 6,82.$$

Cette loi a été vérifiée, en effet, jusque vers 200°, par Regnault, pour l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Mais ce sont les seuls gaz qui y satisfassent. Il existe plusieurs groupes d'éléments qui n'y obéissent pas.

Tels sont d'abord les éléments halogènes : chlore, brome, iode gazeux, lesquels ont donné en fait des chaleurs spécifiques plus fortes, telles que 8,6 et 8,9, sous la pression normale et entre des limites de température comprises depuis le voisinage de leur point de liquéfaction, jusque vers 300°. Les éléments halogènes forment dès lors un second groupe d'éléments, dont les chaleurs spécifiques

sont déterminées par une relation différente et varient rapidement, ainsi que la densité, vers les très hautes températures.

Un troisième groupe d'éléments est constitué par l'argon, l'hélium, la vapeur du mercure et, sans doute aussi, par les vapeurs du zinc et du cadmium; c'est-à-dire par les gaz dont la molécule a été réputée monoatomique, d'après certaines de leurs propriétés physiques et de leurs réactions chimiques; par opposition à l'hydrogène, à l'azote, etc., dont les molécules sont envisagées comme formées par la réunion de deux atomes.

Il n'existe aucune expérience suffisamment certaine pour les autres corps simples ramenés à l'état gazeux. Obéissent-ils tous aux mêmes lois que l'hydrogène et l'azote? Ou bien quelques-uns des éléments formeraient-ils d'autres groupes distincts, à ce point de vue? Cependant il paraît probable que de tels groupes existent, d'après les faits qui vont être signalés, notamment pour le phosphore et l'arsenic, dont la molécule gazeuse est tétratomique; pour l'ozone, élément triatomique, — car il résulte de la réunion de trois atomes d'oxygène; — pour le soufre et le sélénium, molécules condensées, formées de six atomes aux basses températures, mais qui se transforment peu à peu en molécules diatomiques, à une haute température.

Ces indications générales étant formulées, il importe d'examiner, d'une façon plus précise, les importantes questions qui viennent d'être soulevées.

Leur discussion repose sur la connaissance de la chaleur spécifique des gaz à volume constant; or, celle-ci peut être déduite de deux données expérimentales : savoir, la chaleur spécifique à volume constant et le rapport des deux chaleurs spécifiques. En effet, la valeur de la chaleur spécifique d'un gaz à pression constante, C, étant connue par expérience, il est facile d'en déduire la chaleur spécifique à volume constant, du moment où l'on admet la loi de Joule, c'est-à-dire la nullité, ou plus exactement au point de vue physique, la petitesse du travail intérieur. En effet, cette loi nous a permis (p. 36) d'évaluer la différence

$$C - K = 1{,}984;$$

Il suffit même de connaître le rapport des deux chaleurs spécifiques, tel qu'il est susceptible d'être calculé, d'après les mesures de la vitesse du son et autres méthodes physiques, pour en déduire les valeurs des deux chaleurs spécifiques. Soit, en effet, ρ, ce rap-

port : d'après ce qui précède,

$$C = K + 1,984;$$

$$\frac{K + 1,984}{K} = \rho;$$

d'où

$$K = \frac{1,984}{\rho - 1}.$$

Ces calculs, pour être valables, exigent que le travail intérieur soit négligeable : dès lors, ils ne seraient pas applicables à un gaz, tel que le peroxyde d'azote; du moins pendant l'intervalle des températures où la molécule initiale de ce gaz, Az^2O^4, se dissocie et se dédouble en $2AzO^2$. Ils ne sont même applicables qu'avec certaines réserves aux gaz dont la chaleur spécifique varie rapidement avec la température.

Appliquons ces données aux divers groupes de gaz élémentaires que je viens d'énumérer.

PREMIER GROUPE D'ÉLÉMENTS. — *Hydrogène, oxygène, azote : gaz à molécule diatomique.*

Entre 0° et 200°

$$C = 6,83 \text{ en moyenne}; \qquad K = 4,83;$$
$$\rho = 1,41.$$

Le rapport ainsi calculé a été vérifié très approximativement par les expériences des physiciens, ainsi qu'il résulte du Tableau qui sera donné plus loin.

Dans la théorie cinétique, l'identité des chaleurs spécifiques des gaz simples du groupe précédent signifie que les molécules de ces gaz, pris sous le même volume, éprouvent à la fois un même accroissement de leur force vive totale, et un même accroissement de leur force vive de translation, pour une même élévation de température. Ajoutons que, d'après la définition de cette dernière, au moyen du thermomètre à air, le travail extérieur est le même.

Aux très hautes températures, définies de la même manière par le thermomètre à air, le rapport ρ aurait, d'après nos expériences, une valeur plus petite. Vers 4500°, par exemple, la chaleur spécifique moléculaire de l'hydrogène et de l'azote, à volume constant,

étant égale à 14,1, le rapport

$$\rho = 1,165.$$

On reviendra plus loin sur ces variations. Bornons-nous à rappeler qu'elles ne sont pas sensibles entre 0° et 200°; du moins sous des pressions voisines de $0^m,760$, ou inférieures. En fait, les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante des gaz du groupe actuel peuvent être regardées comme constantes, entre ces limites.

Deuxième groupe d'éléments. — *Chlore, brome, iode : gaz à molécules diatomiques.*

Entre 0° et 200°

$$C = 8,6 \text{ en moyenne}; \qquad K = 6,6;$$
$$\rho = 1,30.$$

Le rapport ainsi calculé a été vérifié approximativement par les expériences des physiciens.

Les gaz halogènes obéissent d'ailleurs jusque vers 1000° aux lois ordinaires de dilatation et de compressibilité : d'où résulte, entre ces limites, l'identité du travail extérieur produit par leur dilatation.

Le rapport anormal de leurs deux chaleurs spécifiques, aussi bien que la valeur excessive de celles-ci, paraissent corrélatifs d'une certaine transformation intérieure, produite par la chaleur : transformation qui se développerait d'abord sans changement dans la condensation de la molécule, mais qui finirait ensuite par se traduire par une sorte de décomposition ou de dissociation, qui modifie la densité et tend à amener le chlore, le brome et l'iode à l'état monoatomique

$$Cl^2 = Cl + Cl.$$

La première transformation, accomplie sans changement de densité, peut s'expliquer par les considérations analogues à l'aide desquelles j'explique la variation rapide de la chaleur spécifique des gaz composés formés avec condensation, tels que l'acide carbonique. Sous l'influence d'une élévation de température, ces gaz éprouvent, je le répète, une transformation intérieure, qui précède leur décomposition proprement dite, et qui absorbe pour son propre compte une quantité de chaleur croissante. Puis ils se

dissocient, en augmentant de volume, et en absorbant de nouvelles doses de chaleur, attribuables cette fois à leur décomposition progressive. Or il paraît qu'il en est de même de la molécule des éléments halogènes.

En fait, les expériences de V. Meyer montrent que vers les très hautes températures, telles que 1800°, la densité des éléments halogènes gazeux obéit à une loi de dilatation différente de celle de l'air; leur rapport à la densité de l'air diminuant d'une façon progressive. On a interprété ces phénomènes, je le répète, par la dissociation graduelle des molécules diatomiques du chlore, du brome, de l'iode, normales à basse température et jusque vers 1000°, en molécules monoatomiques, lesquelles finiraient par constituer entièrement ces gaz aux plus hautes températures.

Vers 1600° à 1800°, cette dissociation porterait environ sur la moitié du nombre des molécules du chlore; tandis qu'elle serait plus avancée sur l'iode et tendrait à devenir totale.

Or, l'étude des chaleurs spécifiques, dans ce cas comme dans celui de l'acide carbonique, concorde avec ces interprétations. En effet, d'après une détermination exécutée par la méthode des mesures de pressions explosives (*voir* ce Volume, p. 86), la chaleur spécifique du chlore à volume constant, je veux dire sa valeur moyenne entre 0° et 1800°, s'élèverait à 15,3. Observons qu'il n'y a pas lieu de calculer ici la chaleur spécifique élémentaire. En effet, la chaleur spécifique qui répond à une si haute température, est une chaleur spécifique apparente. En réalité, elle est la somme de trois quantités différentes, répondant à des travaux tout à fait distincts, à savoir :

1° La chaleur absorbée par les molécules diatomiques, pendant leur élévation de température;

2° La chaleur absorbée par les molécules monoatomiques, actuellement existantes à chaque température;

3° La chaleur absorbée par la séparation des molécules diatomiques en monoatomiques, pendant leur élévation de température. C'est précisément cette dernière qui concourt à grossir, d'une façon anormale, la chaleur spécifique apparente; mais nous ne possédons pas encore les données nécessaires pour en faire le départ.

Observons cependant qu'il existe à cet égard une certaine analogie entre les éléments halogènes et le gaz hypoazotique, formé principalement de molécules réputées normales, telles que Az^2O^4, ou $(AzO^2)^2$, au voisinage de la température ordinaire. Ce dernier gaz a été souvent comparé aux éléments halogènes, en raison de

son rôle dans la formation des composés nitrés, tels que la nitrobenzine, $C^6H^5(AzO^2)$, par exemple, répondant à la benzine chlorée, C^6H^5Cl. Or, la molécule Az^2O^4 se dédouble en molécules simples, à mesure que la température s'élève, jusque vers 150°,

$$Az^2O^4 = AzO^2 + AzO^2.$$

Ce dédoublement se traduit par une absorption de chaleur, qui conduit à des valeurs apparentes énormes pour la chaleur spécifique à pression constante du gaz, telles que $95,1 - 0,56t$ (d'après les expériences que j'ai exécutées avec M. Ogier); jusqu'au degré où le dédoublement accompli ramène celle-ci à des valeurs normales, soit

$$8,43 + 0,14(t - 253).$$

Or, dans ce cas, la distinction des dernières valeurs peut être faite. On trouve ainsi que la chaleur absorbée par le dernier dédoublement s'élèverait à $+12^{Cal},6$ environ (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXX, p. 382; le présent Ouvrage, t. II, p. 106).

S'il était possible de faire un semblable calcul pour le chlore, on connaîtrait la chaleur absorbée par la dissociation de sa molécule. Je vais essayer d'en donner quelque idée, en admettant, pour fixer les idées et sous toutes réserves, que la chaleur spécifique à volume constant des molécules de chlore non dissociées demeurât égale à 6,6, jusqu'à 1800°; que la même valeur fût applicable à la somme des deux atomes dissociés; enfin, que la moitié du nombre des molécules fût dissociée à 1800°. On trouverait ainsi que la séparation des deux atomes de chlore absorberait $31^{Cal},3$; chiffre que je signale, je le répète, seulement pour fixer les idées.

En tous cas, la chaleur, dégagée par la formation des combinaisons entre le chlore et les autres éléments, devra être accrue, à haute température, de toute la chaleur dégagée par la réunion des deux atomes du chlore entre eux; si l'on veut la comparer, soit avec la chaleur dégagée par la même combinaison, à la température ordinaire, soit avec les combinaisons similaires.

Quoi qu'il en soit de ces inductions, on ne saurait contester que les éléments halogènes forment, par leurs chaleurs spécifiques, comme par la condensation de leur molécule, qui passe de l'état diatomique à l'état monoatomique, un groupe de gaz simples, intermédiaire entre le précédent et celui qui suit. En tout cas et en dehors de toute hypothèse cinétique ou autre, ils représentent en fait une constitution spéciale et bien différente, depuis la température ordinaire jusque vers 2000°.

TROISIÈME GROUPE D'ÉLÉMENTS. — *Argon, hélium, mercure, zinc, cadmium et métaux analogues : gaz monoatomiques.*

Ce groupe, ou plus exactement ses trois premiers membres, sont caractérisés par le rapport des deux chaleurs spécifiques, observé par MM. Rayleigh et Ramsay :

$$\rho = 1,66 = \frac{C}{K},$$

lequel représente la valeur déduite de la vitesse du son pour ses premiers éléments. Comme les éléments ci-dessus obéissent aux mêmes lois de dilatation et de compressibilité que l'air, il est permis d'en déduire leurs chaleurs spécifiques

$$\frac{C}{K} = 1 + \frac{2}{K};$$

$$0,66 = \frac{2}{K};$$

$$C = 5,0 \text{ (à pression constante)};$$

$$K = 3,0 \text{ (à volume constant)}.$$

Ces valeurs supposent seulement le travail intérieur négligeable, comme pour l'azote et l'hydrogène : ce que les propriétés de l'hélium et de l'argon, ainsi que la difficulté de leur liquéfaction, autorisent parfaitement à admettre. Elles sont fort différentes de celles des deux premiers groupes d'éléments.

Le rapport 1,66, dans la théorie cinétique des gaz, offre une signification particulière. En effet, d'après cette théorie, ce rapport serait celui d'un gaz dont les molécules n'éprouveraient que deux espèces de mouvements d'ensemble : translation et rotation, la force vive des vibrations répondant aux mouvements des parties intérieures de la molécule serait nulle. En d'autres termes, celle-ci se comporterait comme un corps solide, assimilable à un atome indivisible (*voir* la Note de la p. 33). La molécule de ces gaz serait donc monoatomique. Par là même elle correspondrait à celles du chlore, du brome, de l'iode, dissociés sous l'influence d'une très haute température.

Nous signalons ces hypothèses, sans prétendre y attacher une signification absolue. Les faits sur lesquels elles reposent indiquent, en tout cas, une constitution toute spéciale pour les gaz élémentaires du présent groupe.

Le caractère monoatomique du mercure gazeux correspond, d'ailleurs, à l'étude de sa densité gazeuse, comparée au poids atomique que beaucoup de chimistes ont cru pouvoir conclure de l'étude de ses combinaisons chimiques. En outre, la densité gazeuse du zinc, du cadmium, comparée avec leur poids atomique, tel qu'il est accepté aujourd'hui, manifeste les mêmes relations. Ainsi, il existerait tout un groupe de métaux bivalents, dont la vapeur serait monoatomique.

Si l'on tient compte de ces considérations pour regarder la molécule du mercure, $Hg = 200$, comme représentant le même poids que son atome, la molécule et l'atome de l'argon devraient aussi être représentés par un seul et même nombre, tel que 40. Il en serait de même de la molécule et de l'atome de l'hélium, représentables tous deux par la valeur 4.

Il semble que de tels éléments monoatomiques devraient être plus aptes à entrer en combinaison soit entre eux, soit avec d'autres éléments plus condensés, et dégager plus de chaleur, toutes choses égales d'ailleurs : attendu que la combinaison de deux molécules diatomiques, unies sans condensation par exemple, exigerait un travail préliminaire, destiné à séparer les atomes qui vont se combiner ensuite avec l'autre élément. C'est en effet ce que l'on observe avec le chlore, lors de son union avec l'hydrogène : la chaleur dégagée croît avec la température, principalement vers le degré où celle-ci sépare la molécule du chlore en deux atomes, et elle passe ainsi de 22^{Cal} (température ordinaire) à $+26^{Cal}$ (vers $2000°$).

Mais ces inductions ne semblent pas confirmées par la comparaison de l'argon et de l'hélium, si difficiles à combiner à d'autres éléments, malgré leur caractère monoatomique.

L'azote diatomique entre, au contraire, plus aisément en combinaison. Mais, sous ce rapport, il demeure fort inférieur au phosphore tétratomique, surtout dans les combinaisons de ces deux éléments avec le chlore et avec l'oxygène : différence d'autant plus remarquable que l'azote et le phosphore appartiennent à une même famille d'éléments trivalents.

Si j'ai fait ces divers rapprochements, c'est pour appeler l'attention sur les facteurs divers qui interviennent pour déterminer l'action chimique. Le nombre d'atomes caractéristique de la molécule élémentaire est assurément l'un de ces facteurs et les faits relatifs au chlore semblent le mettre en évidence. Mais il en est d'autres, sur lesquels j'aurai occasion de revenir.

Peut-être est-ce ici le lieu de faire observer que la variation des

chaleurs spécifiques des gaz du groupe : hydrogène, oxygène et azote, à partir de 1600°, a été constatée par deux séries d'expériences indépendantes : celles que nous avons exécutées, M. Vieille et moi (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IV, p. 17, 59, 66) et celles du regretté Mallard et de M. Le Chatelier (*voir* le présent Volume, p. 84). Or, dans l'ordre d'idées que j'examine en ce moment, cette variation pourrait être interprétée comme l'indice de transformations du même genre que celles qui font varier la chaleur spécifique de l'acide carbonique; avant même que sa décomposition proprement dite ait commencé. Elle précéderait ainsi le dédoublement en atomes simples des molécules diatomiques de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène, dédoublement susceptible de se produire au-dessus de 4000°. Je dis seulement au-dessus de 4000°, parce que l'égalité sensible des chaleurs spécifiques moléculaires de ces gaz, qui se maintient au moins jusque vers cette température, paraît impliquer qu'il n'existe encore entre eux aucune de ces différences de constitution, qu'une dissociation — vraisemblablement inégale quant à son degré, à une même température — devrait développer. Tout au plus les légers écarts, observés en sens contraire entre les lois de dilatation et de compressibilité de l'oxygène et de l'hydrogène, écarts reconnus par Regnault dès la température ordinaire, qui se retrouvent entre leurs chaleurs spécifiques, et que nous avons reconnus également sur ce point aux très hautes températures, sembleraient-ils les indices d'une tendance vers de telles transformations, tendance plus accusée dans l'oxygène que dans l'hydrogène. En tout cas, la dissociation des gaz de ce groupe ne pourrait être constatée par les températures définies au moyen du thermomètre à air, du moins directement.

QUATRIÈME GROUPE D'ÉLÉMENTS. — *Phosphore, arsenic : gaz tétratomiques.*

Le phosphore, type de ce groupe, a fourni, pour le rapport des deux chaleurs spécifiques gazeuses, la valeur

$$\rho = 1,175.$$

D'où résulterait, s'il était permis de regarder le travail intérieur comme négligeable,

$$C = 13,4, \qquad K = 11,4,$$

valeurs à peu près doubles de celles observées avec les éléments halogènes.

Or, d'après les densités mesurées par expérience, jusque vers 1000° du moins, la molécule du phosphore gazeux serait formée de 4 atomes, et il en serait de même de celle de l'arsenic. La constance relative de cette densité indique que le gaz phosphoré obéit entre ces limites aux lois ordinaires des gaz et qu'il y fournit un même travail extérieur de dilatation. A une température plus haute encore, il éprouve cependant une dissociation progressive et finit par se scinder en molécules plus simples et diatomiques.

Observons encore qu'outre les quatre groupes d'éléments gazeux qui viennent d'être distingués, il existe certains éléments triatomiques, l'ozone, par exemple, comparable au gaz hypoazotique et formé par la réunion de trois atomes d'oxygène. Tels sont encore les éléments hexatomiques, le soufre et le sélénium, comparables à la benzine C^6H^6, en tant que dérivée d'une molécule d'acétylène, C^2H^2, tricondensée. Mais la chaleur spécifique de ces éléments triatomiques et hexatomiques est inconnue jusqu'à présent. Le soufre et le sélénium d'ailleurs ne sont hexatomiques que pendant un certain intervalle de températures : ils se transforment peu à peu en molécules diatomiques.

En résumé, j'appelle l'attention sur les valeurs suivantes de la chaleur spécifique à volume constant, rapportées à un volume identique des éléments, tel que celui occupé par 2gr d'hydrogène :

Gaz à molécule monoatomique ...	3,0
Gaz diatomiques................	4,8 (non dédoublable jusqu'à présent) et 6,6 (dédoublable au-dessus de 1500°)
Gaz tétratomiques..............	11,4

La comparaison de ces valeurs, mesurées au voisinage de la température ordinaire (entre 0° et 300°), montre, à première vue, que leur rapport n'est pas éloigné de celui de 1 : 2 : 4; c'est-à-dire que les chaleurs spécifiques de gaz simples à volume constant sont à peu près proportionnelles au nombre des atomes contenus dans la molécule. Le dédoublement même de la molécule diatomique des éléments halogènes fournirait, pour la valeur de la chaleur spécifique de leur molécule devenue monoatomique, le chiffre 3,3; c'est-à-dire à peu près le même que celui des gaz monoatomiques réellement observés. Tous ces rapprochements sont d'une grande importance.

On voit, par ces développements, comment aux notions simplifiées, déduites d'une première étude des gaz élémentaires an-

ciennement connus, tels que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, viennent se substituer des notions plus profondes sur la constitution physico-chimique des éléments, d'après les récentes mesures de densités et la découverte des nouveaux gaz, introduits récemment dans la Science.

§ 3. — Condensation des gaz composés. — Valence.

Examinons maintenant les gaz composés et définissons-en d'abord la condensation. On a coutume de dire que le gaz ammoniac est formé par l'union de quatre molécules condensées en deux, parce que ce gaz résulte de l'union de trois volumes d'hydrogène avec un volume d'azote, le tout formant deux volumes de gaz ammoniac. De même le gaz aqueux résulte de l'union de deux volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène réunis en deux volumes; ce qu'on exprime en disant qu'il est formé par l'union de trois molécules condensées en deux. Pour les gaz qui renferment un élément fixe, tels que les gaz carbonés, on a admis le nombre de molécules élémentaires, tel qu'il est indiqué par les analogies tirées de l'étude de certains d'entre eux, soient l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, etc.

A cet égard, les gaz ou vapeurs ont été classés en familles, suivant les rapports qui existent entre le volume des éléments monovalents, par exemple l'hydrogène, et le volume du gaz composé. Tels sont :

1° Les gaz renfermant la moitié de leur volume d'hydrogène, réputés formés par l'union de deux éléments *monovalents*, sans condensation : l'acide chlorhydrique, par exemple,

$$H + Cl = HCl\,;$$

2° Les gaz formés par l'union d'un volume d'hydrogène égal au leur avec un autre élément *bivalent :* le gaz aqueux, par exemple,

$$H^2 + O = H^2O\,;$$

formé avec condensation d'un tiers;

3° Les gaz formés par l'union d'une fois et demie leur volume d'hydrogène avec un autre élément *trivalent :* le gaz ammoniac, par exemple,

$$H^3 + Az = H^3Az\,;$$

formé avec condensation de moitié ;

4° Les gaz formés par l'union de deux fois leur volume d'hydro-

gène avec un autre élément quadrivalent : le formène, par exemple,

$$H^4 + C = HC^4 ;$$

aux gaz hydrogénés répondent d'ordinaire des gaz chlorés, fluorés, bromés, etc., de formule semblable, dans lesquels les rapports de condensation sont les mêmes ;

5° Ces rapports s'élèvent jusqu'à deux fois et demi le volume de l'élément monovalent, dans certains cas : par exemple pour le pentafluorure de phosphore

$$F^5 + P = F^5P;$$

mais ce rapport n'a été observé que dans des cas exceptionnels.

Les rapports qui viennent d'être présentés sont la base de la définition de la *valence* des éléments, laquelle résulte de la comparaison entre leur poids moléculaire, défini en volume, et leur équivalent chimique, défini en poids.

§ 4. — Relations entre les chaleurs spécifiques des gaz simples et celles des gaz composés, au voisinage de la température et de la pression ordinaires.

1. Les gaz simples possèdent une chaleur spécifique indépendante de la température et de la pression (*voir* p. 35), au voisinage de la température et de la pression ordinaires ; je parle des gaz très éloignés de leur point de liquéfaction, tels que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

Le même caractère appartient, en principe, aux gaz composés formés sans condensation. En fait, il a été vérifié sur l'oxyde de carbone, composé que l'on est autorisé à regarder comme formé par ses éléments unis à volumes gazeux égaux, sans condensation. On admet encore comme très probable, dans les mêmes limites, la constance effective des chaleurs spécifiques pour le bioxyde d'azote, l'acide chlorhydrique et les gaz analogues, en se fondant sur le fait que ces gaz, formés aussi sans condensation, ont une chaleur spécifique égale à celle des gaz élémentaires, réputés parfaits, tels que l'hydrogène pris sous le même volume. Cette identité est d'autant plus remarquable que le chlore, le brome et l'iode, sous forme gazeuse, ont une chaleur spécifique supérieure à celle de l'hydrogène : leur combinaison avec cet élément se trouve, au contraire, ramenée au type normal.

Pour tous ces gaz, tant simples que composés, le travail intérieur

est très petit; la force vive totale qui répond aux mouvements physiques, et la force vive de translation, en particulier, croissent proportionnellement à l'accroissement de la température : on conclut de ces deux relations qu'il doit en être de même de la somme des forces vives de vibration et de rotation.

Ces relations, cette identité existent à la fois pour la chaleur spécifique à pression constante et pour la chaleur spécifique à volume constant des gaz formés sans condensation, ainsi que le montre la valeur 1,41 du rapport de ces deux chaleurs spécifiques, telle qu'elle est calculée d'après la vitesse du son. Le chlorure d'iode seul ferait exception : sa chaleur spécifique à pression constante étant égale à 8,3, c'est-à-dire représentée sensiblement par la somme actuelle de celles de ses éléments; tandis que le rapport des deux chaleurs spécifiques est égal à 1,3, au lieu de 1,4. Or l'expérience est ici conforme au calcul théorique.

2. Mais aucune de ces relations générales, concernant les chaleurs spécifiques, n'existe, ni d'après la théorie, ni d'après les expériences citées au Tableau qui va suivre, pour les gaz formés avec condensation, tels que l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, le gaz ammoniac, le formène, l'éthylène, etc.

Entrons dans quelques détails, afin de préciser la question. Commençons par un calcul purement théorique.

Envisageons un gaz composé de $\frac{n}{2}$ poids moléculaires simples : la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments gazeux, prises à pression constante, serait en principe

$$\frac{6,8n}{2} = 3,4n.$$

La somme des chaleurs spécifiques des mêmes éléments gazeux, prises à volume constant, serait, d'autre part,

$$\frac{4,8n}{2} = 2,4n.$$

Le rapport entre ces deux nombres est celui de $\frac{3,4}{2,4} = 1,41$; ces diverses quantités étant d'ailleurs regardées comme indépendantes de la température et de la pression.

Comparons-les avec les chaleurs spécifiques du gaz composé.

Si le gaz composé est formé sans condensation, nous avons vu

que ses deux chaleurs spécifiques sont, en principe, précisément la somme de celles des éléments, tant à volume constant qu'à pression constante.

Si le gaz composé est au contraire formé avec condensation, la même relation pourrait exister, en principe, ainsi que Clausius l'a supposé, pour sa chaleur spécifique à volume constant. Mais elle ne saurait exister pour sa chaleur spécifique à pression constante; attendu que sous une pression constante le travail extérieur est moindre pour le gaz composé que pour ses éléments gazeux. En admettant que le travail extérieur correspondant à la dilatation d'un degré équivale approximativement à $2^{cal},0$, pour le volume moléculaire $22^{lit},32$ et sous la pression normale, il est clair que ce travail équivaudra très sensiblement à $2\,\frac{n}{2} = n^{cal}$ pour la somme des n atomes des éléments gazeux du composé; tandis qu'il équivaudra seulement à 2^{cal} pour leur combinaison. Maintenant posons, par hypothèse, la chaleur spécifique de ce dernier, sous volume constant, comme égale à celle de ses éléments, elle sera représentée par le nombre $2,4 \times n$. Dès lors, la chaleur spécifique du gaz composé, sous pression constante, vaudrait très sensiblement $2,4n + 2$; toujours en supposant le travail intérieur négligeable et les chaleurs spécifiques indépendantes de la température et de la pression.

D'après ces hypothèses, le rapport des deux chaleurs spécifiques serait $\frac{2,4n + 2}{2,4n} = 1 + \frac{1}{1,2n}$; expression qui se rapproche de plus en plus de l'unité, à mesure que n, c'est-à-dire le nombre des atomes simples qui concourent à former le gaz composé, devient plus grand.

3. La chaleur dégagée par la réaction des éléments, combinés à volume constant, serait, dans tous les cas, d'après les mêmes hypothèses, indépendante de la température.

Au contraire, la chaleur de combinaison des éléments sous pression constante ne saurait demeurer invariable, même en théorie, que dans le cas des gaz formés sans condensation; tandis qu'elle variera nécessairement avec la température, pour les gaz formés avec condensation, à cause de l'inégalité du travail extérieur.

La variation théorique de la chaleur de combinaison qui résulte de cette circonstance est facile à calculer entre deux températures t_0 et t_1. En effet, elle est égale à l'expression suivante

$$U - V = [3,4n - (2,4n + 2)](t_1 - t_0) = (n - 2)(t_1 - t_0),$$

c'est-à-dire qu'elle croît proportionnellement au nombre des molécules élémentaires, diminué de deux unités.

Comparons les conséquences de ces hypothèses avec les résultats des expériences des physiciens, en passant en revue les diverses condensations observées dans l'acte de la combinaison chimique.

4. Soient d'abord *trois molécules gazeuses condensées en deux*. D'après l'hypothèse, on devrait avoir

K (chaleur spécifique à volume constant)............... 7,2
C (chaleur spécifique à pression constante)............. 9,2

$$\frac{C}{K} = 1,28.$$

Or, d'après le Tableau de la page 58, les valeurs moyennes de C, telles qu'elles ont été observées, sont tantôt plus grandes, tantôt moindres que le chiffre théorique. Les valeurs mêmes de la chaleur spécifique élémentaire des gaz proprement dits, prise à zéro, oscillent entre +8,23 et +10,0.

Mais l'expérience nous apprend en outre que pour les gaz formés avec condensation, les chaleurs spécifiques à pression constante changent avec la température, et cela très rapidement.

Il en résulte d'abord que la chaleur spécifique à pression constante, pour tous les gaz formés avec condensation, devra devenir moindre à une certaine température que la somme des chaleurs spécifiques des éléments gazeux. Mais cette inégalité diminue, à mesure que la température s'élève. Il existe, dans tous les cas, une température plus haute, à laquelle la chaleur spécifique du gaz composé atteint la valeur théorique 9,2. Puis cette valeur continue à croître, jusqu'à devenir égale à la somme même 10,2 des chaleurs spécifiques des éléments, à une température plus haute encore, telle que 180° à 200° pour le protoxyde d'azote et l'acide carbonique. Enfin, la température s'élevant toujours, la chaleur spécifique du gaz composé ne tarde pas à surpasser celle de ses composants ; sans que l'on connaisse avec certitude la limite de ses accroissements. Ceux-ci se poursuivent sans doute jusqu'à une température limite, à laquelle commence la décomposition du composé. Dans le cas spécial d'une décomposition progressive et réversible, c'est-à-dire d'une dissociation, on conçoit même que l'accroissement de la chaleur spécifique de la fraction non décomposée, à une température donnée, continue à croître avec cette tempéra-

ture même, jusqu'à ce qu'on atteigne le degré qui répondrait à une dissociation ou décomposition totale.

Des relations analogues paraissent exister pour les chaleurs spécifiques des mêmes gaz, pris à volume constant, le rapport des deux chaleurs spécifiques étant voisin de 1,28 vers zéro. En effet, il décroît et se rapproche de l'unité, pour les gaz précédents, à mesure que la température s'élève, d'après les déterminations de M. Wüllner, relatives au protoxyde d'azote et à l'acide carbonique (p. 58) et sur lesquelles je reviendrai tout à l'heure.

On arrive à la même conséquence, en regardant les deux chaleurs spécifiques élémentaires, à pression et à volume constants, comme variables avec la température, tout en différant entre elles d'une quantité constante, quantité que nous prendrons égale à 2, pour simplifier. Soit $C = A + Bt$, on aura

$$K = C - 2 = A - 2 + Bt \qquad \text{et} \qquad \frac{C}{K} = 1 + \frac{2}{A - 2 + Bt}.$$

Or, ce dernier rapport se rapproche de l'unité, à mesure que t devient plus considérable.

Toutefois, une réserve est ici nécessaire. En effet, il n'est plus prouvé, ni même probable, que la différence des deux chaleurs spécifiques dans les gaz que nous envisageons ici réponde exactement au travail extérieur de dilatation. Les travaux intérieurs doivent accroître cette différence, suivant une proportion qui croîtra elle-même avec la température.

Cependant, pour le protoxyde d'azote, le rapport trouvé à 0° est 1,31 ; à 100°, 1,27. Or, d'après les valeurs expérimentales de la chaleur spécifique à pression constante, le calcul indique : 1,31 et 1,26. Pour l'acide carbonique, le rapport trouvé à 0° est 1,31 ; à 100°, 1,28. Or, d'après les valeurs expérimentales de la chaleur spécifique à pression constante, le calcul indique : 1,32 et 1,27.

Toutes ces considérations sont applicables en général aux gaz formés avec condensation, quelle que soit cette dernière.

Observons enfin que les effets décrits en ce moment ont été observés aussi bien sur les gaz formés avec absorption de chaleur, tels que le protoxyde d'azote, que sur les gaz formés avec dégagement de chaleur depuis les éléments, tels que l'acide carbonique.

5. Nous pouvons encore comparer les chaleurs spécifiques des gaz, formés suivant une même condensation, avec la nature de leurs éléments. A ce point de vue, elles n'offrent pas de relation bien pré-

cise. Toutefois les nombres moyens relatifs à la vapeur d'eau et à l'hydrogène sulfuré, entre 100° et 200°, sont voisins. Entre l'acide carbonique et le sulfure de carbone, l'écart est plus notable, et il s'accroît avec la température ; sans doute parce que le second gaz est plus voisin de sa température de décomposition que le premier.

6. Venons aux gaz formés par l'union de *quatre molécules condensées en deux*. Pour de tels gaz, en théorie :

$$K = 9,6; \qquad C = 11,6; \qquad \frac{C}{K} = 1,21.$$

En fait, les valeurs de C trouvées pour le gaz ammoniac sont moindres vers o degré (8,51) que la valeur ci-dessus. Mais elles croissent avec la température, jusqu'à devenir égales au nombre 11,6, somme des valeurs relatives aux éléments, puis à le surpasser, comme pour la condensation précédente.

Ajoutons encore que le rapport des deux chaleurs spécifiques pour le gaz ammoniac à o degré est plus fort que le nombre théorique, soit 1,317 ; valeur qui répond d'ailleurs à la chaleur spécifique trouvée à pression constante à cette température. Mais il diminue avec la température, devenant égal à 1,277 à 100° : ce qui est encore conforme aux calculs théoriques exposés plus haut, et ce qui correspond au chiffre 1,286, déduit de la chaleur spécifique expérimentale.

7. On doit rapprocher du gaz ammoniac les chlorures de phosphore et d'arsenic, pris à l'état gazeux. Or, ces composés présentent des chaleurs spécifiques moléculaires voisines entre elles, mais dont les valeurs sont plus que doubles de celles du gaz ammoniac, et très supérieures à la valeur hypothétique ; soit pour de tels gaz : $C = 11,6$.

En supposant que la loi de variation observée sur le gaz ammoniac se maintînt indéfiniment, il faudrait porter ce gaz à 1000 degrés environ, pour atteindre une chaleur spécifique aussi grande que celle des chlorures de phosphore et d'arsenic. Observons qu'à une telle température, le gaz ammoniac peut subsister, à la rigueur, pendant quelques instants ; mais, sous l'influence du temps, il se décompose peu à peu, jusqu'à la séparation totale de ses éléments. La chaleur spécifique du composé, calculée pour le gaz ammoniac dans ces conditions, ne répondrait donc qu'à un état transitoire ; tandis que celles des chlorures de phosphore et d'arsenic, à la tem-

pérature où elles ont été observées, répondent à un état stable. Leur grandeur n'est donc pas nécessairement corrélative avec l'instabilité des composés, c'est-à-dire avec sa tendance à une décomposition réversible (dissociation), ou non réversible.

8. Soient *cinq molécules condensées en deux :*

$$K = 12,0; \qquad C = 14,0; \qquad \frac{C}{K} = 1,17.$$

Tel est le gaz des marais : en fait il possède une chaleur spécifique moindre que ces valeurs théoriques, tant à pression constante (9,5) qu'à volume constant (7,5). Mais les chiffres relatifs au gaz des marais croîtraient, sans aucun doute, avec la température : ce qui donne lieu à des observations analogues à celles qui ont été faites plus haut, pour d'autres rapports de condensation.

Ajoutons même que l'accroissement de C avec la température a été constaté pour le chloroforme gazeux, composé dont la constitution est comparable à celle du gaz des marais, dont il dérive par substitution. Le chloroforme possède en outre une chaleur spécifique à pression constante supérieure au chiffre théorique. La variation de cette quantité est telle que sa valeur surpasse, à partir de 50°, la somme (17,0) des chaleurs spécifiques théoriques des éléments. Ce n'est pas tout : le chloroforme possède une chaleur spécifique élémentaire double de celle du formène, dans les mêmes conditions de température, malgré l'analogie de constitution chimique des deux corps. Mais on pourrait invoquer ici la dislocation progressive de la molécule, le chloroforme se décomposant à des températures plus basses que le formène.

Les chaleurs spécifiques gazeuses des chlorures de silicium, d'étain, de titane, composés qui se rapportent au même ordre de condensation, surpassent également la somme théorique de celles de leurs éléments, supposés gazeux. Leur stabilité est d'ailleurs plus considérable que celle du chloroforme, et même du formène.

Observons ici que les composés chlorés ont quelque chose de particulier, sous le rapport des chaleurs spécifiques gazeuses : circonstance qui paraît liée à l'existence, parmi leurs éléments, du chlore, et à l'anomalie de sa chaleur spécifique.

9. Soient *six molécules condensées en deux :*

$$K = 14,4; \qquad C = 16,4; \qquad \frac{C}{K} = 1,14$$

Tel est l''éthylène : il possède à 0° une chaleur spécifique bien inférieure à la somme théorique de celles de ses éléments ; tant à pression constante (9,4 au lieu de 16,4), qu'à volume constant (7,4 au lieu de 14,4). Mais, dès 100°, l'intervalle a déjà diminué (11,7 et 9,7). En outre, la chaleur spécifique de l'éthylène varie si vite avec la température que, vers 350° à 400°, température à laquelle ce gaz est stable, les chiffres théoriques sont probablement atteints et surpassés.

En fait, le rapport des deux chaleurs spécifiques a été trouvé égal à 1,24 à 0°, au lieu de 1,27 calculé ; à 100°, on a trouvé 1,19, au lieu de 1,20 calculé ; toujours dans l'hypothèse qui néglige le travail intérieur.

10. Parmi les *gaz dérivés de l'éthylène,* on peut remarquer les chaleurs spécifiques du chlorure d'éthylène, des éthers chlorhydrique, bromhydrique, celles de l'alcool enfin, lesquelles ne diffèrent pas beaucoup de la somme de chaleur spécifique de l'éthylène réunie avec celles des gaz chlore, chlorhydrique, bromhydrique, aqueux, respectivement.

Cependant il convient de ne pas trop insister sur ces rapprochements, parce que la variation de la chaleur spécifique des éthers et des corps analogues, dans l'état gazeux, est plus rapide avec la température que celle de leurs composants. Cette variation est même si rapide, qu'elle s'élèverait dans certains cas à 12 et même à 24 unités (benzine), pour un intervalle de 300°, d'après les nombres du Tableau.

En général, et toutes choses égales d'ailleurs, les gaz très denses et formés d'un grand nombre de molécules participent déjà à quelques égards des propriétés des liquides ; c'est-à-dire que les travaux intérieurs développés par la chaleur y sont notables et fort compliqués. Aussi les chaleurs spécifiques de tels gaz varient-elles avec la température, à la façon de celles des liquides, tels que l'alcool : substance dont la chaleur spécifique est susceptible d'acquérir une valeur double, pendant l'intervalle compris entre 0° et 150°.

11. Précisons davantage la signification des variations de la chaleur spécifique moléculaire des gaz, avec la température. Ces variations ne sont attribuables au travail extérieur : ni sous volume constant, condition dans laquelle ce travail n'existe pas ; ni sous pression constante, condition dans laquelle ce travail demeure

à peu près invariable. Du moins il en est ainsi, toutes les fois que la constance observée de la densité de la vapeur démontre que celle-ci se conforme aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac : ce qui est le cas général en Chimie.

Il y a plus : les mêmes lois étant admises, il en résulte que la force vive de translation croît proportionnellement à la température absolue. L'accroissement de la chaleur moléculaire des gaz, tant à volume constant qu'à pression constante, est donc dû à la fois à l'accroissement des forces vives de rotation et de vibration, et aux travaux intérieurs, tels que ceux qui produisent un commencement de dislocation du système, prélude de la décomposition.

En d'autres termes, la molécule du gaz composé tourne et vibre de plus en plus vite, à mesure que sa température s'élève ; ses parties constituantes s'écartent les unes des autres, et le système tout entier se déforme. Par suite, les arrangements des particules élémentaires, qui assuraient la stabilité de l'ensemble, disparaissent par degrés et d'une façon toujours plus marquée ; jusqu'au moment où l'équilibre étant détruit, le système se brise, et la molécule éprouve une décomposition proprement dite.

En général, plus une molécule gazeuse est complexe, c'est-à-dire formée d'atomes plus nombreux et occupant, dès lors, en tant que molécule isolée, un volume plus considérable, plus les mouvements de rotation développent dans l'ensemble une force centrifuge, qui tend à en séparer les atomes constituants ; plus aussi les mouvements vibratoires intérieurs tendent vers la même séparation. En d'autres termes, l'instabilité d'une semblable molécule doit croître sans cesse, à mesure que la température s'élève et que la pression diminue.

C'est ce qu'il serait facile de développer, en comparant en particulier les chaleurs spécifiques des gaz formés avec une condensation de plus en plus grande avec celles de leurs composants. Il y a là toute une discussion intéressante, mais que chacun fera sans difficulté, en examinant les valeurs numériques consignées dans les Tableaux qui vont suivre.

§ 5. — Tableaux des chaleurs spécifiques des gaz composés.

Ces généralités étant exposées, nous allons donner les nombres trouvés par les observateurs par les méthodes calorimétriques proprement dites et au voisinage de la température ordinaire.

Nous réserverons pour un paragraphe spécial les résultats obte-

nus vers 2000° et au-dessus, par la méthode des mélanges explosifs; résultats qui modifient profondément un certain nombre des conclusions relatives aux températures voisines de zéro, et qui sont, dès lors, de la plus haute importance pour l'établissement des théories générales relatives à la constitution des gaz, au double point de vue physique et chimique.

Rappelons d'abord la définition suivante : on appelle, pour abréger, *molécule d'un gaz*, le volume occupé par le poids moléculaire de ce gaz. Sous la pression normale et à la température zéro, ce volume est égal à $22^{\text{lit}},32$ (*voir* p. 32). Sous une pression H et à la température t, il devient

$$22^{\text{lit}},32 \times \frac{H}{760} \times (1 + \alpha t).$$

Dans ces Tableaux, les chaleurs spécifiques représentées par un simple nombre sont les chaleurs spécifiques moyennes pendant l'intervalle de température désigné; tandis que les chaleurs spécifiques représentées par une expression de la forme $A + Bt$ expriment la chaleur spécifique élémentaire à la température t. On en déduit aisément la chaleur spécifique moyenne entre o et t, soit $A + \frac{B}{2} t$. Dans l'intervalle $t_1 = t_0$, on aura encore la valeur moyenne $A + B\left(\frac{t_1 + t_0}{2}\right)$.

Les nombres marqués d'un astérisque ont été calculés d'après le rapport des deux chaleurs spécifiques et sous les réserves que réclame ce genre de calcul (p. 38).

§ 6. — Tableaux numériques.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ AU VOISINAGE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION ORDINAIRE.

I. — *Gaz simples.*

Noms.	Poids moléculaires.	Chaleur spécifique moléculaire moyenne à pression constante. Nombre.	Conditions des observations.	Rapport des deux chaleurs spécifiques à pression et à volume constants.
Hydrogène	$H^2 = 2$	6,82	entre — 2° et + 6° (R.)	1,396 (R.).
		6,82	entre 0° et 200° (R.)	
		6,82	de 1 à 9 atmosphères (R.)	
Azote	$Az^2 = 28$	6,83	constante entre — 30° et + 200° (R.).	1,405 à 0°.
		6,83	constante de 1 à 12 atmosph. 1/2 (R.).	1,403 à 100° (Wüllner)(¹).
Oxygène	$O^2 = 32$	6,95	0° à 200° (R.)	1,40
Chlore	$Cl^2 = 71$	8,59	+ 10° à 200° (R.)	
»		8,20	+ 19° à + 343° (Strecker)	1,32 (Strecker).
Iode	$I^2 = 254$	8,53	+ 206° à 377° (Str.)	1,294 (Strecker).
Brome	$Br^2 = 160$	8,88	+ 85° à 228° (R. B.)	1,29 (Id.).
»		8,85	+ 19° à + 388° (Strecker)	
Mercure	$Hg = 200$	5,0	275° à 356°	1,66 (Kundt et Warburg).
Argon	$Ar = 40$	5,0	température ordinaire	1,66 (Rayl. et Ramsay).
Hélium	$He = 4$	5,0	*Idem*	1,64 (Id.)
Phosphore	$P^4 = 124$	13,3*	300°	1,175 (de Lucchi).

(¹) D'après les expériences faites sur l'air.

II. — *Gaz composés formés sans condensation* : $n = 1$.

Noms.	Poids moléculaires.	Chaleur spécifique moléculaire à pression constante. Nombre.	Conditions des observations.	Rapport des deux chaleurs spécifiques à pression et à volume constants.
Acide chlorhydrique..	HCl = 36,5.....	6,75	+ 20° à 210° (R.).................	1,40 (Muller).
» bromhydrique..	HBr = 81.......	6,64	+ 11° à 100° (Strecker)...........	1,42 (Str.).
» iodhydrique....	HI = 128..	7,04	+ 21° à 100° (Id.).................	1,40 (Str.).
Chlorure d'iode......	ClI = 162,5	8,32	+100° à 203° (Id.).........	1,32 (Str.).
Bioxyde d'azote......	AzO = 30.......	6,96	+ 10° à 170° (R.).....	
Oxyde de carbone....	CO = 28.......	6,86	+ 10° à 200° (R.).................	1,403 (Wüllner).
		6,79	+ 25° à 100° (E. Wiedemann)...	
		6,79	+ 25° à 100° (E. Wiedemann)...	

III. — *Trois molécules condensées en deux* : $n = \frac{3}{2}$.

Noms.	Poids moléculaires.	Nombre.	Conditions des observations.	Rapport.
Eau gazeuse...... ..	H^2O = 18........	8,65	+130° à +250° (R.)...	1,287 (1,44 à 300°) (Cohen).
Hydrogène sulfuré....	H^2S = 34........	8,26	+ 10° à +200° (R.)...	1,276 (Muller).
Protoxyde d'azote....	Az^2O = 44........	8,76 +0,0055 t	+ 10° à +210° (R.)...	1,311 à 0° (Wüllner).
		9,16 +0,0057 t	+ 25° à +200° (Wied.).	1,272 à 100° (Id.).
Peroxyde d'azote..... (Vers 27° ce gaz est formé en grande partie par une molécule double, Az^2O^4, qui se dissocie graduellement jusque vers 150°.)	AzO^2 = 46........	95,1 −0,56 t	entre 27° et 200° ...	(B. et Og.).
Idem		8,43 +0,14 (t − 253)	entre 200° et 300°...	(Id.).

Acide carbonique....	$CO^2 = 44$.........	8,23	+0,0117 *t*	zéro à 200° (R.)....	1,311 à 0° (Wüllner).
		8,59	+0,0095 *t*	+ 25° à +200° (Wied.).	1,282 à 100° (id.).
Sulfure de carb., gaz.	$CS^2 = 76$........	10,0	+0,0146 *t*	+ 80° à +230° (R.)...	1,189 (21 à 40) (Muller). 1,239 (Capstick).
Acide sulfureux	$SO^2 = 64$.........	9,86		+ 10° à +200° (R.)...	1,256 (Muller).

IV. — *Quatre molécules condensées en deux : $n = 2$.*

Ammoniaque........	$AzH^3 = 14$........	8,64		+ 20° à +210° (R.)...	
		8,51	+0,0053 *t*	+ 20° à +210° (Wied.).	1,317 à 0° (Wüllner). 1,277 à 100° (id.).
Chlorure phosphoreux	$PCl^3 = 137,5$....	18,6 (R.)		+111° à 246°..........	»
Chlorure arsénieux...	$AsCl^3 = 181,5$....	20,3 (R.)		+150° à 268°..........	»
Acétylène...........	$C^2H^2 = 26$	9,7*			+1,26 (Maneuvr. et Fourn.)

V. — *Cinq molécules condensées en deux : $n = \frac{5}{2}$.*

Formène............	$CH^4 = 16$.........	9,49		+100° à +200° (R.)...	1,315 (Masson).
Formène monochloré ou chlorure de méthyle.............	$CH^3Cl = 50,5$.....	12,0*			1,199 (19° à 30°) (Muller).
Formène bichloré ou chl. de méthylène..	$CH^2Cl^2 = 85$......	11,1*			1,219 (Capstick). 1,119 (16° à 17°) (Id.).
Formène trichloré ou chloroforme.......	$CHCl^3 = 119,5$. ..	19,07		+117° à +228° (R.)...	1,110 (24° à 40°) (Muller).
		16,29	+0,0164 *t*	(Wied.).	1,154 (Capstick).
Chlorure de carbone.	$CCl^4 = 154$.... ..	17,4*		....	1,130 (Capstick).
Chlorure de silicium..	$SiCl^4 = 170$.......	22,4		+ 90° à 234° (R.)...	1,129 (Capstick).
Chlorure stannique...	$SnCl^4 = 259,6$....	24,8		+149° à 274° (R.)...	
Chlorure titanique...	$TiCl^4 = 192,3$.....	24,4		+162° à 272° (R.)...	

VI. — *Six molécules condensées en deux : $n = 3$.*

Éthylène	$C^2H^4 = 28$	+11,3		+ 10° à +200° (R.)	1,245 à 0° (Wüllner).
		+ 9,42	+0,0231 *t*	+ 10° à +200° (Wied.).	1,187 à 100° (id.).
Éthylène bromé	$C^2H^3Br = 107$	+12,1*		....	1,198 (Capstick).

VII. — *Gaz dérivés de l'éthylène.*

Noms.	Poids moléculaires.	Chaleur spécifique moléculaire à pression constante. Nombre.		Conditions des observations.	Rapport des deux chaleurs spécifiques à pression et à volume constants.
Éther chlorhydrique.	$C^2H^5Cl = 64,5$	17,67		+ 20° à 190° (R.)	1,187 à 100° (Wüllner).
					1,137 (Capst.).
Éther bromhydrique.	$C^2H^5Br = 109$	20,71		+ 78° à 196° (R.)	»
		14,76	+0,0388 *t*	(Wied.)	1,145 (Capst.).
Chlorure d'éthylène.	$C^2H^4Cl^2 = 99$	22,67		+111° à 221° (R.)	1,137 (Capst.).
» d'éthylidène.	$C^2H^4Cl^2 = 99$	18,1*		....	1,124 (Capst.).
Alcool	$C^2H^6O = 46$	20,84		+110° à 220° (R.)	1,14 (80°) (Neyreneuf).
Éther cyanhydrique.	$C^3H^5Az = 55$	23,43		+116° à 221° (R.)	»
Éther acétique	$C^2H^5(C^2H^3O^2) = 88$.	35,3		+115° à 220° (R.)	»
		24,1	+0,0765 *t*	(Wied.)	»
Éther ordinaire	$C^2H^5(C^2H^5O) = 74$.	35,5		+ 70° à 225° (R.)	»
		26,6	+0,0632 *t*	(Wied.)	1,079 (100°) (Cazin).
Éther sulfhydrique	$C^2H^5(C^2H^5S) = 90$.	36,1		+120° à 223° (R.)	»

VIII. — *Gaz divers.*

Benzine	$C^6H^6 = 78$	29,25		+116° à 218° (R.)	1,187 à 100° (Wüllner).
		17,45	+0,0798 *t*	(Wied.)	»
Térébenthène	$C^{10}H^{16} = 136$	68,8		+180° à 250° (R.)	»

Alcool méthylique...	$C^2H^4O = 32$......	14,7		+101° à 225° (R.)	»
Éther méthylique...	$CH^3(CH^3O) = 46$.	19,7*		....	1,113 (30°) (Muller).
» éthylformique..	$C^2H^5(CHO^2) = 74$.	18,9*		....	1,124 (Capst.).
» méthylacétique.	$CH^3(C^2H^3O^2) = 74$.	16,7*		....	1,137 (Capst.).
Aldéhyde...........	$C^2H^4O = 44$	15,8*			1,145 (15° à 30°) (Id.)
Acétone...........	$C^3H^6O = 58$......	23,95		+129° à 233° (R.)	»
		17,3	+0,0449 t	(Wied.)..	»
Acide acétique.....	$C^2H^4O^2 = 60$.....	150,3	—0,467 t	de +118° à +240°...	(B. et Og.).
(Vers 180°, ce gaz est formé en majeure partie par une molécule double, $C^4H^8O^4$, qui se dissocie graduellement jusqu'à 240°.)					
Id...............................		28,5		de 240° à 300°	(B. et Og.).

§ 7. — Sur les chaleurs spécifiques des gaz simples et composés à de très hautes températures.

1. Les lois et les nombres précédents ont été déduits d'expériences faites au voisinage de la température ordinaire : je veux dire à des températures qui n'ont pas surpassé 200° à 300° et sous des pressions voisines de la pression atmosphérique, limites que l'on n'a guère dépassées jusqu'ici par les mesures directes.

Dans ces limites, ainsi que je l'ai dit, les physiciens ont établi la presque identité des dilatations, des compressibilités et des chaleurs spécifiques pour les principaux gaz simples, tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, et ils ont étendu ces relations aux gaz composés formés sans condensation, tels que l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique. Ces relations ont servi à établir la théorie cinétique des gaz. Elles constituent la seule base solide pour l'hypothèse d'Ampère et d'Avogadro, laquelle les explique en supposant que tous les gaz doivent renfermer, sous le même volume, le même nombre d'*atomes*, disait-on autrefois : nous avons substitué à cette indication inexacte celle du même nombre de *molécules*.

Mais ces relations n'avaient été démontrées que pour des températures relativement basses, et l'on ignorait ce qu'elles deviennent pour les températures voisines de 3000° ou 4000°, par exemple : températures où les énergies calorifiques modifient si profondément toutes les actions intermoléculaires, celles dont le caractère est physique, aussi bien que celles qui déterminent les phénomènes chimiques. Cependant de telles températures se produisent effectivement dans nos expériences. C'est en en poursuivant l'examen que l'étude des matières explosives a conduit à des expériences et à des méthodes d'un tout autre ordre, seules praticables jusqu'à présent dans cet ordre de recherches ; elles permettent d'évaluer les chaleurs spécifiques jusqu'à des températures voisines de 4000° et sous des pressions qui peuvent s'élever à 20 atmosphères.

Entrons dans quelques explications, pour faire comprendre ces nouvelles méthodes.

2. La force des systèmes gazeux explosifs dépend de trois données expérimentales : la chaleur de combustion, la pression développée et la vitesse de propagation de la réaction. J'ai réalisé un

grand nombre d'expériences pour connaître ces trois ordres de données; les résultats généraux de ces expériences forment la base de mon Traité *Sur la force des matières explosives* [1] : j'y ai exposé spécialement les déterminations que j'ai faites sur la chaleur de formation et de combinaison des gaz simples et composés, tant comburants que combustibles, ainsi que les recherches, exécutées en commun avec M. Vieille, sur l'onde explosive et sur les deux régimes de combustion : régime ordinaire et régime de détonation, lesquels sont l'expression finale de la propagation des réactions chimiques dans un système explosif.

Les calculs des pressions théoriques des gaz, développées dans ces conditions, peuvent être établis d'après les hypothèses reçues sur les lois physiques de ces corps; or ces calculs, mis en regard des pressions effectives, mesurées dans certaines conditions définies, montrent qu'entre les unes et les autres il existe, pour les mélanges gazeux du moins, un écart considérable. Cet écart est attribuable à trois causes principales, savoir :

L'incertitude qui règne sur les températures de combustion effectives;

Les doutes relatifs à la valeur réelle des chaleurs spécifiques des gaz simples et composés, à ces mêmes températures;

Enfin, la dissociation et le peu de connaissance que nous possédons jusqu'à présent, relativement à la grandeur véritable de ce phénomène, aux diverses températures et pressions développées par les mélanges tonnants.

C'est pour éclaircir ces diverses questions, dont l'importance n'est pas moindre dans les théories fondamentales de la Physique et de la Thermodynamique que dans celles des matières explosives en particulier; c'est, dis-je, pour les éclaircir que j'ai entrepris d'approfondir l'étude des pressions développées par les mélanges gazeux détonants : j'ai cherché à en déduire les valeurs approchées des températures de combustion, des chaleurs spécifiques et de la dissociation. J'avais déjà abordé cette théorie, *a priori*, en 1877 : j'y suis revenu de 1881 à 1885, à l'aide d'une multitude de déterminations expérimentales, accomplies avec le concours dévoué de M. Vieille. Le même sujet avait déjà été abordé en 1867 par M. Bunsen, quoique dans des limites plus restreintes, tant comme théorie que comme expérience.

MM. Mallard et Le Châtelier s'en sont aussi beaucoup occupé;

---

(1) Deux vol. in-8, chez Gauthier-Villars; 1883.

leurs expériences sont, les unes antérieures, les autres simultanées aux nôtres : ils en ont consigné les résultats définitifs dans les *Annales des Mines,* à la fin de l'année 1883.

Les valeurs expérimentales obtenues par ces observateurs et par nous-mêmes l'ont été par des méthodes très différentes et d'une façon tout à fait indépendante, de part et d'autre. Cependant, en général, elles diffèrent fort peu, malgré la grande difficulté d'obtenir des mesures exactes : concordance qui donne un support plus assuré aux déductions théoriques.

3. Autrefois on calculait la température de combustion d'un mélange gazeux, d'après la chaleur développée, en supposant la combinaison totale et les chaleurs spécifiques des gaz composés, tels que l'acide carbonique et la vapeur d'eau, constantes et égales à la valeur qu'elles possèdent à la température ordinaire. Mais, depuis la découverte de la dissociation, on a reconnu que les températures ainsi calculées devaient être beaucoup trop élevées.

M. Bunsen, en 1867, eut l'idée de les mesurêr, ainsi que la dissociation elle-même, en déterminant la pression développée pendant l'explosion des mélanges gazeux, opérée en vase clos. Mais ses conclusions reposaient sur l'hypothèse de l'invariabilité des chaleurs spécifiques, à l'aide desquelles il calculait les températures et la dissociation.

J'ai montré, en 1877 (¹), que cette hypothèse n'est pas admissible, et j'ai établi en même temps (circonstance inaperçue jusque-là) qu'on peut l'éliminer du problème des températures, à l'aide de formules, faciles à établir d'ailleurs : car elles dérivent de celles qui caractérisent, en Physique, le thermomètre à air. Mais il importe d'observer qu'on les applique ici à la discussion d'un phénomène chimique, ce qui n'avait été fait auparavant par personne et ce qui est loin d'être une simple application numérique. En effet, les résultats obtenus par cette voie ont changé les idées reçues sur l'ordre de grandeur des chaleurs spécifiques à de très hautes températures. Ils ont établi la vraie marche, jusque-là méconnue, qu'il convient de suivre pour les évaluer.

4. On peut, en effet :

Soit calculer la température de combustion et la dissociation,

(¹) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure,* 2ᵉ série, t. VI, p.94. — *Annales de Chimie et de Physique,* 5ᵉ série, t. XII, p. 302.

dans le cas où les gaz se combinent sans changement de volume [1], en connaissant seulement la chaleur totale de combinaison et la pression développée;

Soit calculer deux limites entre lesquelles la température de combustion est nécessairement comprise, sans connaître d'autre donnée que la pression développée.

Rappelons ces formules.

En général, soit donné un système réversible, c'est-à-dire tel que la dissociation tende à en reproduire les composants initiaux;

Soient encore

t la température de combustion;
P la pression développée;
H la pression initiale;
g le rapport entre le volume des produits complètement combinés et le volume des mêmes corps entièrement dissociés;
k la fraction réellement combinée.

Observons ici que, si la température initiale est supérieure à 0°, égale à τ par exemple, il convient de remplacer P par $P\left(1+\frac{\tau}{273}\right)$ dans les formules.

Supposons, par exemple, l'hydrogène, ou l'oxyde de carbone, brûlés par l'oxygène pur, ou mêlé d'azote.

D'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et en partant de 0°, on a

$$t = 273\left(\frac{P}{H_0}\,\frac{1}{1-k+kg} - 1\right); \tag{1}$$

t est ici défini par le thermomètre à air, à volume constant.

S'il n'y a pas de dissociation, cette formule se réduit à

$$t_1 = 273\left(\frac{P}{H_0}\,\frac{1}{g} - 1\right); \tag{2}$$

c'est l'une des deux limites cherchées, laquelle donne une température égale ou supérieure à la vraie température de combustion.

---

(1) *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure*, 2e série, t. VI, p. 67 et 94.

L'autre limite s'obtient en posant $k = 0$, soit

$$(3) \qquad t_2 = 273\left(\frac{P}{H_0} - 1\right).$$

On calcule ainsi une température nécessairement inférieure à la température réelle de combustion, et celle-ci se trouve dès lors comprise entre deux limites.

Ces deux limites se rapprochent beaucoup pour les mélanges renfermant des gaz inertes, tels que l'azote : ce qui comprend le cas de la combustion opérée au moyen de l'air.

J'ai établi par cette voie l'existence réelle de températures voisines de 3000°, dans la combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ; températures élevées dont la production dans les phénomènes chimiques était, à cette époque (1877), regardée comme douteuse.

Dans les cas où la combinaison ne change pas le volume, les deux limites se confondent et la température de combustion est complètement déterminée.

5. On doit distinguer ici deux genres de systèmes : les systèmes réversibles et les systèmes non réversibles.

Les *systèmes réversibles* sont tels, que les composés formés soient susceptibles de régénérer par dissociation les composants originels : citons l'acide carbonique, en tant que formé d'oxyde de carbone et d'oxygène, et la vapeur d'eau, en tant que formée d'hydrogène et d'oxygène.

Le système initial peut contenir, soit un seul gaz combustible, soit les deux, et ils peuvent être associés avec des gaz inertes, c'est-à-dire ne participant pas à la combustion, tels que l'azote ; ou bien encore avec un excès de l'un des composants, oxygène ou hydrogène. De semblables mélanges abaissent de plus en plus la température de combustion.

Supposons maintenant un *système non réversible*, c'est-à-dire tel que la dissociation n'en reproduise pas les composants. Soit le mélange de cyanogène et d'oxygène, mélange dont la combustion totale produit de l'acide carbonique et de l'azote. La dissociation tend ici à reproduire de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, ou même du carbone libre. Tel est encore le mélange de l'oxygène avec un carbure d'hydrogène, les produits étant de l'eau et de l'acide carbonique. Tel aussi le mélange de l'hydrogène avec le

protoxyde d'azote ; ou bien enfin le cyanogène mêlé de bioxyde d'azote, etc.

Ce cas se ramène au précédent, en remplaçant dans les formules la pression H_0 par la pression H'_0 que développerait, à volume constant et après refroidissement à 0°, le système obtenu après combustion totale, s'il était entièrement dissocié : par exemple, s'il était changé en hydrogène, en oxygène et azote, dans le cas où il s'agit de l'hydrogène mêlé de protoxyde d'azote ; en oxyde de carbone, oxygène et azote, dans le cas où il s'agit de cyanogène mêlé d'oxygène, ou de bioxyde d'azote, etc. Il n'y a là aucune difficulté.

6. On peut aller plus loin et remplacer la limite inférieure des températures t_2 par une autre limite, intermédiaire entre les précédentes, pour les systèmes réversibles et pour un certain nombre de systèmes non réversibles. Il suffit pour cela de connaître une donnée nouvelle, la chaleur Q, dégagée par une combustion totale à volume constant.

En effet, la quantité combinée réellement, au moment de l'explosion, doit être telle que la chaleur dégagée par la combinaison amène le système au moins à la température t_2. Si la chaleur spécifique moyenne du système entre 0 et t_2 était connue, on tirerait de là une limite pour la quantité en question ; car il suffirait de multiplier cette chaleur spécifique par la température t_2 et de prendre le rapport entre ce produit et la chaleur totale. Ce rapport $\frac{ct_2}{Q}$ serait inférieur à la proportion réellement combinée, c'est-à-dire qu'il donnerait une certaine idée de la dissociation.

Cela étant admis, observons que dans nos expériences les seuls gaz composés qui prennent naissance sont l'acide carbonique et la vapeur d'eau, gaz dont les chaleurs spécifiques vont croissant avec la température, d'après tous les faits connus. La valeur moyenne de leurs chaleurs spécifiques, prise entre 0° et 200°, surpasse déjà la somme de celles des éléments pour l'acide carbonique, et il en est de même, d'après les observations de MM. Mallard et Le Châtelier, pour la vapeur d'eau à une température élevée, mais qui n'atteint pas encore celle de la combustion.

Nous aurons donc, en général, pour l'eau et l'acide carbonique, une valeur inférieure à ct_2, en remplaçant c par la somme des chaleurs spécifiques des composants (hydrogène et oxygène, ou oxyde de carbone et oxygène), évaluée à la température ordinaire, soit 7,2 (à volume constant). Ce chiffre d'ailleurs s'applique à la fois à la portion combinée et à la portion dissociée.

La chaleur spécifique du système, calculée d'après cette donnée, soit c_0, donne le rapport

$$l_0 = \frac{c_0 t_2}{Q},$$

qui représente une limite l_0, inférieure à la fraction réellement combinée.

Mais nous pouvons aller encore plus loin et tirer du chiffre ci-dessus une autre limite inférieure des températures et de la dissociation, limite plus élevée en général que la précédente. En effet, notre calcul repose sur celui de deux températures limites, évaluées, l'une dans l'hypothèse d'une dissociation nulle, l'autre dans l'hypothèse d'une dissociation totale; le coefficient de dissociation étant posé tour à tour $k = 0$ et $k = 1$ dans les formules. Si nous lui attribuons la valeur $\frac{c_0 t_2}{Q}$, nous en tirerons une température t_3, qui sera comprise entre t_1 et t_2, du moins pour les systèmes réversibles, c'est-à-dire tels que la dissociation puisse en reproduire l'état initial : soit, par exemple, les mélanges d'oxyde de carbone ou d'hydrogène avec l'oxygène pur, ou bien associés avec un gaz inerte.

Cette valeur nous fournira une nouvelle limite l' de dissociation

$$l' = \frac{c_0 t_3}{Q}$$

plus élevée que la précédente. On en déduira de même un chiffre ultérieur t_4, et ainsi de suite. Pour les systèmes réversibles, les valeurs $t_2, t_3, t_4, \ldots$ tendent vers une limite; leur convergence est même assez rapide, et nous nous bornerons à pousser les calculs jusqu'à l'évaluation de t_4.

Pour les systèmes non réversibles, tels que ceux qui renferment du cyanogène, ou des carbures d'hydrogène, il peut arriver que la valeur t_3 soit inférieure à t_2, auquel cas le calcul ne fournit rien d'utile. Nous prendrons alors simplement la moyenne T entre t_1 et t_2.

Dans les autres cas, la moyenne des deux valeurs

$$\frac{t_1 + t_4}{2} = T$$

fournit, pour la *température de la combustion*, une valeur probable, et cette valeur est d'autant plus approchée que les limites t_1 et t_4 sont elles-mêmes plus voisines.

7. On peut tirer de ces formules des notions importantes sur les chaleurs spécifiques et sur la dissociation. En effet, la température de combustion étant connue, ainsi que la chaleur de combustion, Q, le quotient de ces deux quantités, soit

$$q = \frac{Q}{T}, \tag{5}$$

représente, sans aucune hypothèse, la quantité moyenne de chaleur restituée par le système qui se refroidit, après réaction, pour chaque degré compris entre la température de combustion T et 0°. C'est ce que j'appellerai le *chaleur spécifique apparente moyenne du système*, pendant cet intervalle.

Précisons-en la signification. S'il n'y a pas dissociation, ce sera la *chaleur spécifique moyenne du composé* (sous une pression qui varie depuis P jusqu'à H). En la comparant avec la chaleur spécifique du même corps, à la température ordinaire, on reconnaîtra si la chaleur spécifique est variable et quelle en est la variation.

S'il y a dissociation, la chaleur spécifique apparente représente une quantité complexe, d'ordre physique et d'ordre chimique, qui comprend à la fois la chaleur spécifique du composé, celles de ses composants et la chaleur graduellement dégagée, à mesure que la combinaison se complète pendant le refroidissement. La connaissance de cette fonction complexe, pour une série donnée de températures, est fort importante dans une multitude de phénomènes; car elle mesure le travail nécessaire pour élever la température du composé.

Si d'ailleurs on peut réussir, par quelque autre voie, à mesurer les chaleurs spécifiques distinctes du composé et des composants, on en déduira la *dissociation*.

8. En tout cas, on obtiendra une limite maximum de celle-ci. En effet, la chaleur spécifique des gaz composés va d'ordinaire en croissant avec la température. Multiplions la valeur qu'elle possède à la température ordinaire par la température de combustion t, celle-ci étant soit définie, soit prise égale à la plus basse des deux limites, t_2, nous aurons la plus faible quantité de chaleur compatible avec la formation de la proportion du composé qui donne lieu à la pression observée : le rapport entre cette quantité de chaleur et la chaleur totale de combinaison fournit donc une limite maximum de la dissociation.

Supposons maintenant deux gaz élémentaires, unis à volumes

égaux, et sans condensation : d'après les lois théoriques connues (p. 36 et 47), les chaleurs spécifiques des éléments sont supposées égales sous un volume donné, et il en est de même de la chaleur spécifique de leur composé. Dès lors, il suffirait de diviser la chaleur de combinaison, Q, par la chaleur spécifique du composé, telle qu'elle vient d'être définie, chaleur identique à la somme de celles des composants, pour obtenir la température T, qui devrait se produire, s'il y avait combinaison totale. Le rapport de la température effective t à la température T, soit

$$\frac{t}{T} = k, \tag{6}$$

serait précisément celui du volume de la portion réellement combinée au volume total, c'est-à-dire qu'il définirait la dissociation.

Pour le gaz chlorhydrique HCl par exemple, sous la pression développée au moment de la combinaison de ses éléments à volume constant, leur pression initiale étant égale à une atmosphère, on a : $P = 7^{atm}$ vers 15°; d'après les expériences de MM. Mallard et Le Châtelier (*Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 182 ; 1882). Il en résulterait $t = 1750°$. Soit la chaleur de combinaison, 22000^{Cal}. S'il était permis d'admettre le chiffre 4,8 pour la valeur (supposée constante et identique) des chaleurs spécifiques à volume constant des trois corps, HCl, H^2, Cl^2; on déduirait de ces données que la combinaison totale répondrait à 4600° et la fraction combinée à $\frac{1750}{4600} = 0,38$.

Si l'on suppose, au contraire, la totalité des éléments combinés à la température de 1750°, hypothèse qui ne doit pas être éloignée de la réalité, on en conclurait que la chaleur spécifique moyenne du gaz chlorhydrique entre 0° et 1750°, à volume constant, sera 12,6; c'est-à-dire $2\frac{1}{2}$ fois aussi forte qu'à la température ordinaire. En tout cas, ce serait là la chaleur spécifique apparente, telle qu'elle a été définie plus haut (p. 69).

9. Cependant une réserve devient ici nécessaire. De semblables calculs ont cessé de pouvoir être admis complètement depuis ces dernières années, c'est-à-dire depuis l'époque où M. V. Meyer a montré que la densité du chlore varie, ce gaz n'obéissant pas, vers 1500°, aux mêmes lois de dilatation que les autres éléments gazeux (p. 40). Ajoutons que, dès la température ordinaire, la chaleur spécifique connue du chlore, soit 6,6 à volume constant, l'emporte sur celle des éléments du groupe de l'hydrogène et de l'azote, circon-

stance qui paraît corrélative de l'anomalie des densités. Je me suis étendu plus haut (p. 39 et 40) sur ces faits et sur leurs conséquences. Quelle que soit d'ailleurs l'interprétation des circonstances précédentes, on voit que le cas typique d'un gaz composé qui serait formé sans condensation, à la température même développée par la combinaison de ses éléments, demeure purement fictif; ainsi qu'il arrive fréquemment dans la Science pour les cas de ce genre.

Observons que les calculs mêmes qui font l'objet de la présente exposition, ainsi que ceux qui concernent les volumes moléculaires, et les poids atomiques des gaz, ne pourraient pas être établis pour des gaz qui ne suivraient pas tous les mêmes lois de dilatation et de compressibilité; réserve trop souvent oubliée.

En fait, dans tous les cas connus relatifs à la combinaison directe des éléments, au moment de la combustion effective du système, il y a changement de volume par le fait de la combinaison : bien entendu en rapportant les corps, composants et composés, à la même température.

10. Quoi qu'il en soit, on conçoit qu'en mesurant la pression développée par la combustion de chacun des systèmes définis plus haut, on obtienne une suite de valeurs des températures t_1 et t_4; on conçoit également que l'on en tire une suite correspondante de valeurs pour les chaleurs spécifiques apparentes, à volume constant, ainsi que pour la dissociation.

La valeur moyenne

$$C = \frac{c_1 + c_4}{2}$$

peut être regardée comme constituant une valeur probable plus approchée que toutes les autres, sauf à en discuter de plus près la signification. Elle s'applique :

Soit au gaz composé lui-même, tel que la vapeur d'eau ou l'acide carbonique, si l'on opère sur ses composants;

Soit à ce même gaz associé à l'azote ou à tout autre gaz inerte, suivant les cas (combustion du cyanogène, combustion de l'hydrogène mêlé d'azote, combustion d'un gaz combustible par le protoxyde ou par le bioxyde d'azote);

Soit enfin à un certain mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau, dans les cas où l'on opère sur les carbures d'hydrogène.

On obtient ainsi des données relatives aux chaleurs spécifiques totales des systèmes, pour des températures du thermomètre à air

très diverses et qui sont échelonnées entre 1700° et 5000°. Si maintenant nous réussissons à évaluer pour ces mêmes températures la chaleur spécifique de l'azote, nous pourrons la retrancher, et il restera celle de l'acide carbonique, ou de la vapeur d'eau, à diverses températures comprises entre les mêmes intervalles.

La dissociation peut aussi être évaluée, pour les mêmes intervalles, à l'aide de diverses formules qui en fournissent des limites plus ou moins approchées : nous y reviendrons.

11. J'insisterai principalement sur une série de données expérimentales, tirées de l'étude d'un groupe tout différent de mélanges combustibles : ce sont les *mélanges isomères*, c'est-à-dire formés des mêmes corps élémentaires, associés suivant un état différent de combinaison dans les mélanges initiaux, mais fournissant après combustion un mélange identique. Nous avons déjà utilisé ces systèmes dans l'étude de l'onde explosive ([1]). Ils se distinguent des précédents, parce que plusieurs d'entre eux ne sont pas réversibles par dissociation. Tels sont les systèmes formés par les carbures fondamentaux et l'oxygène, comparés aux systèmes formés par des mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène. Par exemple :

Formène comparé à un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène :

$$CH^4 + O^4 \quad \text{et} \quad CO + 2H^2 + O^3;$$

Hydrure d'éthyle ; éthylène mêlé d'hydrogène ; acétylène mêlé d'hydrogène; éther méthylique; mélange équivalent d'hydrogène et d'oxyde de carbone :

$$\left\{ \begin{array}{l} C^2H^6 + O^7, \quad C^2H^4 + H^2 + O^7, \quad C^2H^2 + 2H^2 + O^7, \\ C^2H^6O + O^6 \quad \text{et} \quad 2CO + 3H^2 + O^5; \end{array} \right.$$

Éthylène ; aldéhyde ; mélange équivalent d'oxyde de carbone et d'hydrogène :

$$C^2H^4 + O^6, \quad C^2H^4O + O^5 \quad \text{et} \quad 2CO + 2H^2 + O^4;$$

Propylène ; butylène ; éther éthylique :

$$C^3H^6 + O^9; \quad \tfrac{3}{4}(C^4H^8 + O^{12}); \quad \tfrac{3}{4}(C^4H^{10}O + O^{11});$$

([1]) *Sur la force des matières explosives d'après la Thermochimie*, t. I, p. 156 Gauthier-Villars, 1883.

Acétylène et mélange équivalent d'oxyde de carbone et d'hydrogène :

$$C^2H^2 + O^5 \quad \text{et} \quad 2CO + H^2 + O^3 \quad \ldots,$$

Tous ces systèmes sont entièrement combustibles, mais avec des dégagements de chaleur très différents et des condensations inégales.

Ici, dans l'évaluation des températures limites, il convient de tenir compte de la dissociation des produits et de la réversibilité des systèmes, conformément à ce qui a été dit plus haut (p. 66).

Dans un tel ordre d'études, les mélanges isomères fournissent des données tout à fait précieuses; car certains d'entre eux dégagent à peu près la même quantité de chaleur, tandis que l'un des mélanges occupe, sous une pression donnée, un volume presque double du premier mélange. C'est donc comme si l'on avait opéré avec un même système, sous deux pressions initiales très différentes. Or cette condition serait fort difficile à réaliser directement.

Nous avons également étudié les mélanges isomères, formés par les gaz azotés, combustibles ou comburants, lesquels fournissent un produit non brûlé, l'azote. Tels sont :

$$H^2 + Az^2O; \quad H^2 + Az^2 + O;$$
$$CO + Az^2O; \quad CO + Az^2 + O;$$
$$C^2Az^2 + O^4; \quad 2CO + Az^2 + O^2;$$
$$C^2Az^2 + 4Az^2 + O^4; \quad C^2Az^2 + 4Az^2O; \quad C^2Az^2 + 2Az^2 + 4AzO;$$
$$C^2Az^2 + 2Az^2 + O^4; \quad C^2Az^2 + 4AzO; \quad 2CO + 3Az^2 + O^2 \ldots.$$

On conçoit quelle variété d'expériences on peut instituer en partant de ces méthodes, et comment elles conduisent à approfondir à la fois la question de la dissociation et celle de la variation des chaleurs spécifiques.

Le détail complet de ces expériences, que j'ai exécutées avec le concours d'un très habile expérimentateur, M. Vieille, a été exposé dans le t. IV de la 6e série des *Annales de Chimie et de Physique*. On va en résumer les résultats.

12. Examinons d'abord l'influence que la densité et la température des mélanges gazeux détonants exercent sur la pression développée à volume constant. Les mesures expérimentales des pressions développées par un même système gazeux, pris sous deux états initiaux, de densité distincte et auquel on communique une même quantité de chaleur, sont d'une grande importance en Thermodynamique.



Or les mesures directes de cet ordre seraient à peu près impraticables aux hautes températures, qui sont les plus intéressantes, si l'on n'avait recours aux mélanges explosifs.

Elles conduisent, à certains résultats indépendants de toute loi spéciale et controversable, relative aux propriétés des gaz à de hautes températures, telles que pourraient l'être les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

En effet, si les pressions varient dans le même rapport que les densités, on sera autorisé à conclure de ces expériences, indépendamment de toute hypothèse spéciale sur les lois des gaz, que :

1° La chaleur spécifique du système est indépendante de sa densité (c'est-à-dire de la pression initiale) et dépend seulement de la température absolue, quelle que soit la définition de celle-ci;

2° La variation relative des pressions à volume constant, produite par l'introduction d'une quantité de chaleur déterminée, est aussi indépendante de la pression initiale et fonction de la température seule.

3° Enfin, la pression même variera proportionnellement à la température absolue, définie cette fois par la théorie des gaz parfaits; réciproquement, elle pourra servir à la déterminer.

Les expériences, faites avec un système gazeux identique, mais pris sous deux densités inégales différentes, étant fort difficiles avec nos appareils, nous avons tourné la difficulté par deux artifices : l'un consiste à opérer avec un vase résistant ou bombe, d'une part, maintenu à la température ordinaire, dans l'air; d'autre part, chauffé dans un bain d'huile vers 153°; ce qui revient à diminuer la densité du gaz dans le rapport de 426 à 293, soit d'un tiers environ.

L'autre artifice consiste à opérer sur des mélanges isomères, c'est-à-dire renfermant les mêmes éléments diversement combinés au début, mais aboutissant à un même état chimique final.

Le premier procédé est plus direct, mais moins exact; les conditions d'une bombe qui se refroidit au sein d'un bain d'huile étant fort différentes de son refroidissement dans l'air.

En fait, les expériences de ce genre faites avec le mélange oxyhydrique, $H^2 + O$, à 20° et à 153°, ont fourni pour le rapport des pressions [1]

$$\frac{H}{H'} = 0,74,$$

[1] En tenant compte du supplément de chaleur nécessaire pour porter les gaz à 153°.

le rapport des densités étant

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = 0,64.$$

Avec un mélange d'hydrogène et de protoxyde d'azote

$$H^2 + Az^2O,$$

à 20° et à 153°, le rapport des pressions a été trouvé

$$\frac{H}{H'} = 0,72;$$

celui des densités,

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = 0,64.$$

La concordance est aussi approchée qu'on peut l'attendre d'essais exécutés dans des conditions si différentes, au point de vue du refroidissement.

Le second procédé, fondé sur les mélanges isomères, fournit des données plus sûres, parce que les conditions du refroidissement sont pareilles, s'exerçant toujours au contact de l'air et à la température ambiante. Il offre, en outre, cet avantage de prévenir une objection faite à l'enregistrement des pressions développées par les mélanges gazeux explosifs : à savoir que la chaleur perdue dans l'espace de temps excessivement court qui précède l'établissement d'un régime régulier est une fraction trop considérable de la chaleur développée pour permettre de conclure des résultats observés à la variation des chaleurs spécifiques. En effet, la proportionnalité très approchée que l'expérience démontre entre les pressions et la chaleur dégagée réduit l'influence possible de ce premier refroidissement à d'étroites limites.

Deux genres de mélanges ont été mis en œuvre, de façon à faire varier tantôt la densité, la chaleur dégagée étant la même; tantôt la chaleur dégagée, la densité étant la même.

I. — Mélanges isomères de densité inégale, dégageant la même quantité de chaleur.

Soient, d'abord, des mélanges dégageant la même quantité de chaleur, ou sensiblement, pour des densités Δ différentes.

V étant le volume moléculaire; Q est la pression développée, P la chaleur observée.

Observons que, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on devrait avoir

$$\frac{P}{P'} = \frac{V'}{V}\,\frac{1+\alpha\dfrac{Q}{C}}{1+\alpha\dfrac{Q'}{C'}},$$

C et C′ étant les chaleurs spécifiques des deux systèmes à volume constant; expression qui tend à se réduire, pour les très hautes températures, à la suivante

$$\frac{P}{P'} = \frac{V'}{V} \times \frac{Q}{Q'} \times \frac{C'}{C}.$$

Voici les chiffres observés :

Premier système. — *Éther méthylique.*

Composition.	V.	Q.	P.
$2CO + 3H^2 + O^5$	30	$312^{Cal},1$	$9^{atm},9$
$C^2H^6O + O^6$	16	$314^{Cal},7$	$19^{atm},9$

On a donc :

$$\frac{P'}{P} = 2,0;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,9.$$

La densité étant double, la pression l'est également.

Ajoutons, comme dernier et utile contrôle, que les combustions se sont opérées avec la même vitesse; car le temps écoulé jusqu'au maximum de pression a été trouvé :

Pour le premier mélange.................. 0″,00139
Pour le second mélange................... 0″,00142

Ainsi, les chaleurs spécifiques sont sensiblement les mêmes.

Ce résultat est conforme au calcul fondé sur les lois ordinaires

des gaz, lequel donnerait, pour les chaleurs spécifiques, les valeurs que voici :

Premier mélange	94,7
Second mélange	89,1

Nous signalons cette concordance à titre de renseignement seulement; car nous ne voulons pas nous appuyer, en ce moment, sur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

On peut encore induire de ces résultats que la dissociation est faible, ou plutôt qu'elle varie peu, quand la densité d'un même système, formé d'eau et d'acide carbonique, passe du simple au double.

Deuxième système. — *Formène.*

Composition.	V.	Q.	P.
$CO + 2H^2 + O^3$.........	18	$185^{Cal},4$	$10^{atm},0$
$CH^4 + O^4$..............	12	$193^{Cal},5$	$16^{atm},4$

On a donc :

$$\frac{P'}{P} = 1{,}64,$$ ou mieux, ce rapport devant être corrigé comme il va être dit : 1,58,

$$\frac{V}{V'} = 1{,}50.$$

Les quantités de chaleur diffèrent ici de 4 centièmes; ce qui exige une correction sensiblement proportionnelle, laquelle diminue l'écart et réduit le premier rapport à 1,58.

D'après le calcul des températures et des chaleurs spécifiques, effectué par la méthode de la page 68, et à titre de renseignements, on aurait :

Pour le premier mélange : température = 3305° et chaleur spécifique = 56,1;

Pour le second mélange : 3303° et 58,6; ce qui concorde suffisamment.

Troisième système. — *Hydrure d'éthyle ou méthyle.*

Composition.	V.	Q.	P.
$C^2H^4 + H^2 + O^7$.........	22	$370^{Cal},9$	$14^{atm},3$
$C^2H^6 + O^7$.............	18	$359^{Cal},6$	$16^{atm},2$

On a donc :

$\frac{P'}{P} = 1,13$, ou plutôt, ce rapport devant être corrigé comme plus haut : 1,17,

$\frac{V}{V'} = 1,22$.

L'écart des quantités de chaleur est ici assez notable et tend à compenser celui des densités; une correction proportionnelle porterait le rapport des pressions à 1,17, celui des volumes étant 1,22; l'écart devient alors très faible.

En résumé, on peut admettre, dans les limites d'erreur, que jusqu'à de très hautes températures la chaleur spécifique d'un système gazeux ne change pas sensiblement avec la densité; celle-ci variant du simple au double, tandis que la température était sensiblement la même.

II. — Mélanges isomères de même densité, dégageant des quantités de chaleur inégales.

L'étude de ce second groupe de mélanges est destinée à manifester l'influence de la température sur la chaleur spécifique.

Quatrième système. — *Cyanogène et comburants divers.*

	V.	Q.	P.
$C^2Az^2 + O^4 + 2Az^2$......	20	$262^{Cal},5$	14,74
$C^2Az^2 + 4AzO$.........	20	$448^{Cal},9$	16,92

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,15;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,33.$$

L'inégalité est ici très marquée et s'élève à un sixième. Il en résulte cette conséquence essentielle, que la chaleur spécifique du produit croît avec la chaleur dégagée, c'est-à-dire avec la température : le rapport

$$\frac{C'}{C} = 1,16.$$

Cinquième système. — *Cyanogène.*

	V.	Q.	P.
$2CO + 2Az^2O$....	16	$172^{Cal},2$	13,6 environ
$C^2Az^2 + Az^2 + O^4$.	16	$262^{Cal},5$	17,7

On a donc

$$\frac{P'}{P} = 1,30;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,53.$$

L'inégalité surpasse un sixième. La chaleur spécifique croît donc, ici comme précédemment, avec la chaleur dégagée : le rapport

$$\frac{C'}{C} = 1,18.$$

Ainsi la chaleur spécifique apparente du système final croît avec la température, tandis qu'elle ne varie pas avec la densité.

Cette étude, poursuivie sur sept autres mélanges, où les deux données, densité et quantité de chaleur, changeaient à la fois, la dernière variant du simple au double pour certains mélanges, a conduit à des résultats semblables, mais dont il paraît superflu de reproduire ici le détail.

En général, les résultats observés ne s'écartent pas beaucoup de ceux que l'on calculerait d'après les lois ordinaires des gaz; mais ils offrent cet avantage d'être indépendants de ces lois elles-mêmes.

Il en résulte que, jusque vers les plus hautes températures connues, c'est-à-dire jusque vers 3000° à 4000° du thermomètre à air, on est autorisé à admettre, comme nous l'avions supposé plus haut, que :

1° *Une même quantité de chaleur étant fournie à un système gazeux, la pression du système varie proportionnellement à la densité de ce système.*

2° *La chaleur spécifique d'un même système de gaz,* à une température donnée, celle-ci étant définie seulement d'après la quantité de chaleur dégagée, *est sensiblement indépendante de la densité du système,* aussi bien vers les très hautes températures qu'au voisinage de 0°.

Tout ceci est vrai pour des densités voisines de celles que les gaz possèdent à froid sous la pression normale, lesquelles ont varié dans nos expériences du simple au double.

3° *La pression, au contraire, croît avec la quantité de chaleur fournie à un même système et, par conséquent, avec la température.*

4° *La chaleur spécifique apparente croît pareillement avec cette quantité de chaleur et avec l'élévation de température qu'elle détermine.*

Ces conclusions, nous le répétons, sont indépendantes de toute hypothèse sur les lois des gaz et sur leur constitution physique ou chimique; elles sont la traduction directe de nos expériences.

13. Le moment est venu d'exposer les résultats obtenus par les chaleurs spécifiques, calculées d'après les données des expériences sur les mélanges gazeux détonants.

En effet, la pression développée pendant l'explosion des mélanges gazeux étant connue, on peut en déduire la température correspondante (définie par le thermomètre à air) et la chaleur spécifique des produits; ou, plus exactement, deux valeurs limites entre lesquelles chacune de ces quantités est comprise. Deux températures limites, t_1, t_2, se calculent d'abord, sans autre donnée, d'après les formules exposées aux pages 65, 66.

Si l'on y joint la connaissance de la chaleur, Q, dégagée par une combustion totale, on a montré comment (p. 68) on peut calculer une autre limite t_4, intermédiaire en général entre les précédentes. La moyenne des deux valeurs, $\frac{t_1 + t_4}{2} = T$, fournit pour la température de la combustion une valeur probable, d'autant plus approchée que les limites t_1 et t_4 sont elles-mêmes plus voisines.

Enfin la chaleur totale, Q, divisée par les valeurs t_1, t_2, t_4, T, fournit des valeurs limites, c_1, c_2, c_4, C, pour les chaleurs spécifiques apparentes (à volume constant) des produits, entre 0° et T. Ces chaleurs spécifiques sont dites *apparentes,* parce qu'elles comprennent à la fois la chaleur spécifique proprement dite et la chaleur restituée par la recombinaison des composants dissociés.

La valeur de C peut être regardée comme constituant une valeur probable plus approchée que toutes les autres, sauf à en discuter de plus près la signification. Elle s'applique :

Soit à un gaz composé unique, tel que la vapeur d'eau, ou l'acide carbonique, si l'on opère sur ses composants purs;

Soit à ce même gaz associé à l'azote ou à tout autre gaz inerte, suivant les cas (combustion du cyanogène, combustion de l'hydrogène mêlé d'azote, combustions d'un gaz combustible par le protoxyde ou le bioxyde d'azote);

Soit enfin à un certain mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau, dans les cas où l'on opère sur les carbures d'hydrogène.

On obtient ainsi l'expression des chaleurs spécifiques totales des systèmes, pour des températures du thermomètre à air très diverses, et qui sont échelonnées entre 1700° et 5000°. En retranchant celle de l'azote, déterminée comme il va être dit, il restera celle de l'acide carbonique ou de la vapeur d'eau, aux diverses températures.

14. Nous avons établi, dans les pages précédentes, que la chaleur spécifique des gaz, aux très hautes températures, aussi bien qu'au voisinage de la température ordinaire, est sensiblement indépendante de la densité; bien entendu pourvu qu'on se tienne à une distance suffisante du point de liquéfaction. Nous allons montrer maintenant que ces valeurs numériques des chaleurs spécifiques moléculaires, c'est-à-dire prises à volumes égaux, des gaz simples, hydrogène, oxygène et azote, ainsi que celle de l'oxyde de carbone, gaz formé sans condensation, sont sensiblement les mêmes pour ces divers gaz, à toute température. C'est ce qui résulte des expériences suivantes, faites en ajoutant, à un mélange explosif, un même volume de ces divers gaz, en excès sur la proportion combustible.

		Pression développée.
		atm
I.	$(H^2+O)+H^2$	8,82
	$(H^2+O)+O^2$	8,69
	$(H^2+O)+Az^2$	8,75
II.	H^2+O+2H^2	8,02
	$H^2+O+2Az^2$	7,94
III.	H^2+O+3H^2	7,06
	H^2+O+3O^2	6,78
	$H^2+O+3Az^2$	6,89

Il résulte de ces trois séries que la pression serait représentée par les formules d'interpolation que voici, applicables jusqu'à un volume de gaz inerte double de celui du mélange tonnant; c'est-à-dire entre des limites de température fort étendues :

Pour nH^2 : $9^{atm},80 - 0,91\,n$;
Pour nO^4 : $9^{atm},80 - 1,04\,n$;
Pour nAz^2 : $9^{atm},80 - 0,97\,n$.

Soit en moyenne : $9^{atm},80 - 0,97n$, dans les limites d'erreur.

On remarquera que les chaleurs spécifiques moléculaires ont les mêmes valeurs, que le gaz inerte soit ou non l'un des composants du mélange : ce qui montre le peu d'influence exercée par cette condition sur la dissociation des gaz ; ou, plus probablement, la faiblesse même de la dissociation de l'eau aux températures développées. De ces données résulte l'identité, ou la presque identité, des chaleurs spécifiques de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote à ces hautes températures ; précisément comme au voisinage de la température ordinaire. Ce résultat n'implique nullement l'invariabilité des chaleurs spécifiques, mais seulement leur représentation par une même fonction de la température.

15. Pour arriver à des évaluations numériques, il faut encore établir une relation analogue pour l'oxyde de carbone. On peut y parvenir, en brûlant le cyanogène par une dose d'oxygène capable de le transformer seulement en oxyde de carbone, et en opérant, d'une part, en présence d'un excès d'azote et, d'autre part, en présence d'un volume excédent égal d'oxyde de carbone. On a trouvé ainsi :

		Pression développée. (atm)
I.	$C^2Az^2 + \frac{3}{4} Az^2 + O^2$	20,67
	$C^2Az^2 + \frac{3}{4} CO + O^2$	21,24
II.	$C^2Az^2 + 2 Az^2 + O^2$	15,26
	$C^2Az^2 + 2 CO + O^2$	15,46

16. Ces résultats étant acquis, si l'on veut obtenir des valeurs absolues et individuelles, il suffit de brûler le cyanogène pur, ou mélangé d'azote, par une dose convenable d'oxygène libre, ou bien d'oxygène combiné soit dans le protoxyde d'azote, soit dans le bioxyde d'azote : cette dose étant calculée de façon à former seulement de l'oxyde de carbone.

Soit donc réalisée une telle demi-combustion du cyanogène : on conclut de la pression observée la température et la chaleur spécifique (à volume constant) d'un mélange formé d'oxyde de carbone et d'azote : la chaleur spécifique de ces deux gaz étant la même, d'après ce qui vient d'être établi, on en conclut la chaleur spécifique particulière à chacun d'eux. Or cette dernière est égale à celle des autres éléments envisagés ici, ces éléments étant toujours pris sous le même volume moléculaire.

Voici six déterminations de ce genre :

Mélanges.	Pression développée.	Chaleur dégagée.	Température.	Chaleur spécifique totale.	Chaleur spécifique pour Az^2 et CO envisagés séparément.
	atm	cal	o		
$C^2Az^2 + O^2$.........	25,11	126500	4394	28,81	9,60
$C^2Az^2 + O^2 + 1\frac{1}{2}Az^2$.	20,67	126500	4024	31,46	8,39
$C^2Az^2 + O^2 + 2Az^2$..	15,26	126500	3191	39,67	7,93
$C^2Az^2 + O^2 + \frac{79}{21}Az^2$.	11,78	126500	2810	45,05	6,67
$C^2Az^2 + 2AzO$......	23,34	169800	4309	39,39	9,85
$C^2Az^2 + 2Az^2O$.....	26,02	168400	3993	42,17	8,43

Ces nombres sont compris entre des températures qui varient de 4400° à 2800°, températures définies par le thermomètre à air. Les chaleurs spécifiques correspondantes se rapportent à des pressions comprises entre 12^{atm} à 26^{atm}, et à des densités inférieures, ou tout au plus égales à $1\frac{1}{2}$ fois leur valeur sous la pression normale : conditions où les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la densité des mélanges gazeux, comme nous l'avons établi plus haut par expérience (p. 79).

On remarquera d'abord le grand rapprochement qui existe entre les nombres obtenus, soit avec l'oxygène pur, soit avec le bioxyde d'azote et le protoxyde d'azote, pour les mêmes températures et pour des pressions voisines. Cette concordance donne une grande force à nos déductions.

Ainsi, vers 4400°, nous trouvons pour la chaleur spécifique, avec l'oxygène pur : 9,60; avec le bioxyde d'azote : 9,85; le rapport entre l'azote et l'oxyde de carbone était celui de 1 à 1 en volumes.

Vers 4000°, avec l'oxygène pur : 8,39; avec le protoxyde d'azote : 8,43; le rapport entre l'azote et l'oxyde de carbone étant 3 : 2.

On voit en outre que les chaleurs spécifiques croissent rapidement avec les températures.

17. Si nous essayons de représenter ces données par une formule empirique, en fonction de la température, nous trouvons l'expression suivante des chaleurs spécifiques moyennes, à volume constant, laquelle ne s'écarte pas des chiffres observés, au delà des limites d'erreurs, assez notables d'ailleurs, de ce genre d'expériences :

$$C = 6,7 + 0,0016\,(t - 2800).$$

	Chiffres calculés.	Chiffres trouvés.
2800°	6,7	6,7
3200	7,3	7,9
4000	8,6	8,4
4400	9,3	9,6

Ces nombres peuvent être adoptés comme exprimant aux hautes températures et à volume constant la chaleur spécifique moléculaire moyenne des gaz simples, tels que l'azote, Az^2, l'hydrogène, H^2, l'oxygène, O^2, ainsi que celle de l'oxyde de carbone, CO, qui leur est assimilé.

Les mesures de pression indiquent même que l'oxygène aurait une chaleur spécifique un peu supérieure (de 1,5 centième environ) à celle de l'hydrogène.

Nous n'aurions pas signalé ce résultat, s'il ne s'accordait pas avec les observations de Regnault, faites entre 0° et 200°, et qui donnent les valeurs suivantes : H^2 : 6,82; O^2 : 6,95, pour la chaleur spécifique moléculaire de ces gaz à pression constante; d'où résultent les valeurs 4,84 et 4,97 à volume constant.

Jusqu'à 1600°, la variation des chaleurs spécifiques précédentes est très faible et négligeable, au moins dans les circonstances ordinaires. La chaleur spécifique moyenne, à volume constant, des éléments au-dessus de ce terme pourra dès lors être représentée par la formule empirique

$$4,75 + 0,0016\,(t - 1600).$$

La chaleur spécifique vraie ou élémentaire, $\frac{dQ}{dt}$, qui fournit une expression plus claire des phénomènes, pour chaque température supérieure à 1600°, répond à la formule

$$4,75 + 0,0032\,(t - 1600);$$

ce qui donne :

A 2000° : 6,1;
A 3000° : 9,3;
A 4000° : 12,5;
A 5000° : 15,7.

Vers 4500°, c'est-à-dire jusqu'à la limite atteinte par les expériences, on aurait : 14,1.

La chaleur spécifique élémentaire des gaz simples proprement dits, tels que l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, serait donc triplée lorsqu'on passe de 0° à 4500°; nous reviendrons sur l'interprétation mécanique de ces phénomènes (*voir* aussi p. 44).

18. Il est un autre groupe d'éléments et de gaz composés, rapprochés entre eux par la valeur de leurs chaleurs spécifiques, mais différents à cet égard des précédents, et qu'il convient d'envisager maintenant.

Regnault a reconnu, en effet, que le chlore, le brome et l'iode ont, vers la température ordinaire, des chaleurs spécifiques moléculaires notablement supérieures à celles des autres éléments : soit 8,6 pour Cl^2 à pression constante, au lieu de 6,8; c'est-à-dire 6,6 au lieu de 4,8 à volume constant (le chlore ayant sensiblement la même loi de dilatation que les autres gaz, entre 0° et 200°, ainsi qu'il résulte des déterminations de sa densité). Ces valeurs sont à peu près les mêmes pour les trois éléments halogènes (p. 39 et 57). En outre, circonstance singulière, elles ne diffèrent guère des chaleurs spécifiques moléculaires des gaz composés formés avec contraction d'un tiers, tel que la vapeur d'eau, le protoxyde d'azote, l'acide carbonique.

Pour calculer la chaleur spécifique du chlore à une haute température, on peut encore recourir à l'emploi des mélanges explosifs. En effet, MM. Mallard et Le Châtelier ont donné diverses déterminations relatives à la formation du gaz chlorhydrique en présence d'un excès de ses composants, tels que le chlore et l'hydrogène. Par exemple, ils ont opéré sur les mélanges suivants :

	Pression trouvée (¹).
$H + Cl + 2H$	$7^{atm},0$
$H + Cl + \frac{2}{3}Cl$	$7^{atm},1$

Or, ces pressions, observées dans des conditions comparatives, sont sensiblement les mêmes : d'où il suit que l'influence du poids $\frac{2}{3}$ Cl est sensiblement pareille à celle du poids 2H (²).

(¹) Ces nombres devraient être accrus tous deux d'un neuvième environ, pour devenir comparables à nos propres déterminations : ce qui conduirait aux températures 1856° et 1884°.

(²) A la vérité, $\frac{2}{3}$Cl, mesurés à la température ordinaire, occuperaient vers 1800° le même volume que H (c'est-à-dire exercerait la même pression, à volume constant) d'après V. Meyer. Mais ce changement n'altère que d'un quinzième la pression totale; ce qui modifie à peine nos évaluations.



Il en résulte que la chaleur spécifique moyenne du chlore (à volume constant) serait triple à peu près de celle de l'hydrogène vers 1800°; celle-ci étant égale à 5,1, celle-là devra être 15,3 environ. Elle aura donc augmenté bien plus rapidement que celle des autres éléments, et même elle se sera accrue dans une proportion comparable à celles de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, auxquelles elle était déjà à peu près égale entre 0° et 200°, d'après les mesures de Regnault et de Wiedemann. Ce rapprochement est fort digne d'intérêt. En effet, vers 1800° nous montrerons bientôt que la chaleur spécifique de l'acide carbonique est à peu près égale à 18; c'est-à-dire qu'elle demeure encore voisine de celle du chlore.

Le rapprochement entre le chlore et les gaz composés formés avec condensation se poursuit donc dans l'étude de la variation des chaleurs spécifiques, aussi bien que dans celle des densités. Le chlore se comporte vis-à-vis de l'oxygène comme le ferait l'ozone, si ce dernier était stable et formé avec dégagement de chaleur.

Pour déduire avec rigueur les conséquences diverses qui résultent de ces évaluations relatives au chlore, il conviendrait d'avoir des données plus nombreuses et plus précises. Signalons-en cependant quelques-unes. Telle est la variation de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique, laquelle croîtrait avec la température jusqu'à surpasser celle de la vapeur d'eau vers le rouge blanc, tandis qu'elle lui est inférieure au rouge sombre.

Évaluons, en effet, la variation de cette chaleur de formation, d'après la formule U — V (p. 28), ce qui la ramène à une différence des chaleurs spécifiques.

Admettons d'abord que la chaleur spécifique du gaz chlorhydrique, gaz formé sans condensation, obéisse aux mêmes lois que celle de l'oxyde de carbone, qui est dans le même cas, c'est-à-dire aux mêmes lois que celles de l'hydrogène et de l'azote. On aura donc, vers 1800°,

$$U - V = (2,43 + 7,65 - 4,75)\,1800 = 4200^{cal},$$

ce qui fait, pour la chaleur de formation du gaz chlorhydrique vers 1800°, $+26^{Cal},2$, au lieu de $+22^{Cal},0$, à la température ordinaire; tandis que la chaleur dégagée par l'union d'un atome d'hydrogène avec l'oxygène, pour former $\frac{1}{2}H^2O$, est voisine de $+25^{Cal}$, à cette température de 1800°.

L'accroissement de la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique s'expliquerait d'ailleurs par la même cause qui paraît dé-

terminer l'accroissement rapide de la chaleur spécifique du chlore vers 1600° à 1800°, je veux dire par l'abaissement progressif de la densité du gaz chlore, constaté par les expériences de V. Meyer. Admettons l'hypothèse d'après laquelle un certain nombre des molécules de chlore, Cl^2, se dédoubleraient en atomes simples, $Cl + Cl$. Le travail accompli par la chaleur dans ce dédoublement se traduirait par un accroissement de la chaleur spécifique apparente et, par suite, par un accroissement dans la chaleur dégagée au moment de la combinaison du chlore et de l'hydrogène à haute température. Nous allons retrouver des actions analogues dans l'étude des chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide carbonique.

19. *Chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide carbonique à de très hautes températures.* — Ces valeurs peuvent être déterminées par les mêmes méthodes.

En effet, les systèmes sur lesquels nous avons opéré, étant formés de vapeur d'eau et d'acide carbonique, purs ou mêlés d'azote, il suffit de connaître la chaleur spécifique de ce dernier gaz, pour tirer de nos données les chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide carbonique, ou plutôt des valeurs probables approchées. Nous parlons ici des chaleurs spécifiques apparentes, qui comprennent la chaleur absorbée à la fois par l'échauffement du gaz composé, par celui de ses éléments, en partie séparés dans la période de dissociation, et par sa dissociation même. Cette dernière sera discutée séparément. Observons, enfin, qu'il s'agit de chaleurs spécifiques à volume constant, sous des densités relativement faibles, et que ces chaleurs spécifiques ont été démontrées plus haut (p. 79), indépendantes de la densité, c'est-à-dire de la pression finale du système.

20. *Vapeur d'eau.* — Pour calculer les résultats relatifs à la vapeur d'eau à diverses températures, il suffit de retrancher des nombres observés pour la combustion de l'hydrogène, en présence d'excès variables d'azote, la chaleur spécifique moléculaire de l'azote, calculée d'après la formule

$$4,75 + 0,0016(t - 1600).$$

On obtient ainsi le Tableau suivant :

	Mélange.	t.	Chaleur spécifique totale.	Chaleur spécifique de l'azote.	Chaleur spécifique moléculaire moyenne de H^2O^2 entre 0° et t.
(1)	$H^2 + O$	3240°	18,12	»	18,12
(7)	$H^2 + O + \frac{1}{2} Az$	2860	20,52	1,69	18,83
(8)	$H^2 + O + Az^2$	2543	23,08	6,26	16,82
(9)	$H^2 + O + 2Az^2$	2180	26,93	11,36	15,57
(10)	$H^2 + O + 3Az^2$	1798	32,05	15,21	16,84
(11)	$H^2 + Az^2O$	3133	25,09	7,20	17,89
(12)	$H^2 + Az^2O + Az^2$	2601	30,60	12,70	17,90

La concordance des nombres relatifs à la vapeur d'eau, observés pour une même température, mais avec deux systèmes et deux densités différentes, tels que la combustion de l'hydrogène par l'oxygène pur, ou par le protoxyde d'azote, est aussi grande qu'on pouvait l'espérer.

D'après les nombres observés, la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau, à volume constant, s'accroît avec la température: assez lentement d'ailleurs, et conformément à la formule empirique

$$16,2 + 0,0019(t - 2000).$$

Rappelons que la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau, entre 130° et 230°, peut être évaluée à 6,65 (à volume constant). Elle serait donc plus que doublée vers 2000°, triplée à 4000.

La chaleur spécifique vraie ou élémentaire, c'est-à-dire le rapport $\frac{dQ}{dt}$, sera

Vers 2000°	16,2
Vers 3000	20,0
Vers 3500	21,9
Vers 4000	23,8

Comparons la chaleur spécifique élémentaire de la vapeur d'eau avec celle de ses éléments. On a :

	Pour l'eau.	Pour les éléments.
Vers 2000°	16,2	9,2; l'excès = 7,0
Vers 4000°	23,8	18,7; l'excès = 5,1

Cet excès représente un double travail, savoir : le travail de désagrégation moléculaire du gaz composé, sans changement dans sa composition chimique. et le travail même de dissociation, c'est-à-dire de décomposition proprement dite. En raison de cette dernière circonstance, l'excès indiqué semble décroître, à mesure que la dissociation augmente; la proportion réelle de vapeur d'eau présente dans le système étant moindre à 4000° qu'à 2000°.

Le travail de désagrégation moléculaire qui précède la décomposition mérite une attention toute particulière. Il se manifeste dès 200° avec l'acide carbonique (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 337), et il se produit aussi bien avec ce gaz, qui est formé avec dégagement de chaleur, qu'avec le protoxyde d'azote, formé au contraire avec absorption de chaleur : opposition propre à montrer qu'il ne s'agit pas ici d'une dissociation commençante; car la décomposition du protoxyde d'azote n'est pas réversible pendant le refroidissement. Ce travail répond à un accroissement d'énergie potentielle, accroissement attribuable à deux causes; à savoir :

Le changement du nombre des molécules, sans décomposition proprement dite d'ailleurs, comme pour le gaz hypoazotique ; l'écartement intérieur des parties constitutives de chacune des molécules chimiques, écartement produit par la vitesse croissante des rotations et des vibrations. Il rappelle la dislocation intérieure et l'écartement des molécules physiques, qui précèdent la rupture d'un fil, soumis à des efforts de traction croissante. On peut aussi le rapprocher de certains effets de polarisation, qui précèdent l'électrolyse proprement dite.

La chaleur de formation de l'eau diminue sans cesse, par suite de ce double travail de désagrégation moléculaire sans décomposition, et de dissociation proprement dite. Précisons par des chiffres ces variations, en raison de leurs conséquences dans la Mécanique chimique.

Vers 2000°, la diminution éprouvée par la chaleur de formation de l'eau serait de 8400^{cal};
Vers 3000° : 15200^{cal};
Vers 4000° : 21600^{cal}.

Par suite, la chaleur de formation de l'eau, égale à 58700^{cal} vers 0°, se réduira :

Vers 2000°, à 50600^{cal};
Vers 3700°, à 43500^{cal};
Vers 4000°, à 37100^{cal};

C'est-à-dire qu'elle diminuera d'un tiers.

Cette diminution est fort importante dans la prévision des réactions exercées par l'hydrogène. Elle montre, par exemple, que vers 2000° la combinaison de 1^{gr} d'hydrogène avec 8^{gr} d'oxygène dégage seulement 25300^{cal}, tandis que l'union du même poids d'hydrogène avec le chlore dégagerait environ 26200^{cal}. Les deux quantités deviendraient donc à peu près égales vers 2000° environ ; au-dessus de cette température, l'affinité du chlore pour l'hydrogène surpasserait celle de l'oxygène.

Essayons d'aller plus loin. Remarquons d'ailleurs que, dans les calculs qui ont servi à établir les valeurs précédentes, la dissociation a été évaluée trop haut (voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. IV, p. 78 et suivantes), il convient de distinguer entre la désagrégation sans décomposition ni variation de densité, attestée par l'accroissement des chaleurs spécifiques des gaz composés, tels que l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'éthylène, etc., dès la température de 200°, et la dissociation effective : cette distinction tend à restreindre la dissociation au-dessous des limites fournies par les calculs précédents. On peut essayer d'en tenir compte par certaines évaluations, qui tendent à montrer que la dissociation de la vapeur d'eau jusqu'à 2000° absorbe une quantité de chaleur inférieure à 4400^{cal}, chiffre voisin du douzième de la chaleur totale de combinaison à cette température. Vers 3000°, cette dissociation absorberait au plus 6600^{cal}, à peu près le septième de la chaleur dégagée par la combinaison, tandis que la désagrégation moléculaire, opérée sans décomposition, absorberait au moins 8600^{cal}, chiffre supérieur à celui qui répond à la dissociation et égal au cinquième de la chaleur de combinaison proprement dite, à cette température.

Quelque hypothétiques que soient ces évaluations, elles sont utiles pour donner une première notion sur des phénomènes jusqu'ici extrêmement obscurs.

En effet, on obtiendra des valeurs trop faibles des chaleurs spécifiques, en admettant qu'il n'y ait pas dissociation. Par exemple, pour $H^2 + O$, dans le groupe d'expériences citées plus haut, le calcul ainsi exécuté indiquerait, sans aucune correction, les valeurs suivantes :

A 3742°	15,69
3219	16,40
2712	14,14

2258°	14,42
3436	15,51
2751	15,76

Sans chercher à en déduire des chiffres plus réguliers, on aperçoit de suite que ces valeurs sont inférieures de 2,6 au plus aux précédentes; en moyenne, de 2,2: ce qui montre combien sont resserrées les limites probables entre lesquelles les valeurs des chaleurs spécifiques tendent à être ramenées par nos expériences et par nos raisonnements.

Il y a plus : l'écart entre ces nombres et les précédents donne une première idée et une limite maximum pour la chaleur absorbée par la dissociation proprement dite. Celle-ci absorberait donc moins de 4400^{cal} jusqu'à 2000°, chiffre voisin du douzième de la chaleur totale de combinaison à cette température : cette quantité est relativement faible, ce qui concorde avec la marche des courbes de refroidissement.

21. Venons maintenant à *la chaleur spécifique de l'acide carbonique aux hautes températures.*

On peut obtenir la chaleur spécifique de l'acide carbonique à diverses températures, comprises entre 1800° et 3300°, d'après les expériences faites sur la combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène pur, ou mêlé d'azote en proportions diverses (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. IV, p. 63); il suffit de retrancher des nombres obtenus la chaleur spécifique de l'azote, aux mêmes températures.

On trouve ainsi :

Mélange.	Température.	Chaleur spécifique totale.	Chaleur spécifique de l'azote.	Chaleur spécifique de l'acide carbonique CO^2.
$CO + O$	3334°	20,40	»	20,40
$CO + O + Az$ ..	2840	24,02	3,36	20,66
$CO + O + Az^2$..	2548	26,69	6,27	20,42
$CO + O + Az^2$..	1807	37,47	12,67	24,80*

Le dernier chiffre doit être écarté, à cause de la lenteur extrême de la combustion. Les autres chiffres donnent la valeur moyenne 20,5 pour la chaleur spécifique entre 0° et 2900°.

On peut aller plus loin, à l'aide des données fournies par les

combustions du cyanogène. Trois données de cet ordre peuvent être particulièrement invoquées, comme répondant à des combustions suffisamment rapides :

$C^2Az^2 + O^4$........	4862°	$54,00 - 10,00 = 22,0 \times 2$
$C^2Az^2 + O^4 + Az^2$...	4082	$64,31 - 17,50 = 23,4 \times 2$
$C^2Az^2 + 4Az^2O$.....	3972	$86,71 - 42,70 = 22,0 \times 2$

On tire de là la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique à volume constant, soit 22,5 entre 0° et 4300°.

L'ensemble de ces résultats peut être représenté par la formule empirique que voici :

$$19,1 + 0,0015\,(t - 2000).$$

On en tire encore la chaleur spécifique élémentaire de l'acide carbonique aux diverses températures, soit :

Vers 2000° : 19,1;
Vers 3000° : 22,1;
Vers 4000° : 25,1.

La chaleur spécifique de l'acide carbonique continue donc à varier avec la température.

Cette variation est conforme aux observations de Regnault et de E. Wiedemann, faites entre 0° et 200°, lesquelles se représentent par la formule

$$6,4 + 0,0106\,t \text{ (supposées réduites à volume constant).}$$

Cette formule donnerait même un accroissement plus rapide que le nôtre; mais il est clair qu'elle n'est pas applicable à une limite aussi haute.

Ainsi la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique (à volume constant) devient plus que triple, de 0° à 4300°, et la chaleur spécifique élémentaire du même gaz devient quadruple.

Ces variations sont à peu près les mêmes que celles de la vapeur d'eau; les valeurs numériques étant en outre presque égales pour les deux gaz à toute température.

Il résulte de ces données que la chaleur de formation de l'acide carbonique par l'oxyde de carbone diminue avec la température, à partir de 200°. Ce fait peut être établi par la comparaison des chaleurs spécifiques observées jusqu'à 200°; mais les données présentes permettent d'évaluer la diminution avec plus de certitude.

Vers 3000°, la chaleur de formation de l'acide carbonique serait réduite de 68000^{cal} à 37000^{cal}, c'est-à-dire à peu près à moitié, précisément comme celle de l'eau.

Vers 4500°, elle tomberait à 28000^{cal}.

On voit combien les données qui règlent la statique chimique changent à de hautes températures.

Essayons maintenant d'analyser cette diminution, en distinguant la désagrégation moléculaire sans décomposition et la dissociation.

D'après les Tableaux relatifs à la combustion de l'oxyde de carbone (*Ann. de Phys. et de Chim.*, 6e série, t. IV, p. 63), on peut obtenir une valeur maxima supérieure à la quantité de chaleur absorbée par la dissociation. Celle-ci absorberait au plus 7500^{cal} jusqu'à 3000°, c'est-à-dire au plus le cinquième de la chaleur totale de combinaison à cette température (37000^{cal} environ). La désagrégation moléculaire, qui se produit indépendamment de toute dissociation et telle qu'elle est établie par la variation des chaleurs spécifiques, absorbe au moins trois fois autant (23500^{cal}).

Vers 4500°, la chaleur de combinaison serait environ de 28000^{cal} et la dissociation absorberait au plus 18000^{cal}, c'est-à-dire les deux tiers de la chaleur de combustion; tandis que la désagrégation moléculaire absorberait au moins 22000^{cal}. Ces évaluations sont données sous toutes réserves et surtout afin de fixer les idées.

Comparons encore entre elles les chaleurs de formation de l'eau gazeuse et de l'acide carbonique, toujours à volume constant. Vers 0°, elles sont presque égales : 58700^{cal} et 68000^{cal}. Mais leur rapport décroît avec la température; car il devient vers 3000° celui qui existe entre 26000^{cal} et 38000^{cal}. La chaleur de combustion de l'oxyde de carbone doit d'ailleurs être regardée comme inférieure, ou tout au plus égale, à celle du carbone gazeux formant de l'oxyde de carbone, d'après les inductions que j'ai développées en 1865, lesquelles ont été reproduites depuis par divers observateurs et théoriciens. On comprend dès lors qu'à une très haute température le carbone tende à décomposer entièrement la vapeur d'eau.

L'expérience confirme cette dernière induction. C'est ainsi que, dans l'explosion de l'azotate de diazobenzol, tout l'oxygène se retrouve sous forme d'oxyde de carbone, sans qu'il y ait formation, même partielle, de vapeur d'eau (*Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 39). L'état de combinaison réalisable à très haute température subsiste dans ce cas, et il peut être constaté, à cause de la brusquerie du refroidissement.

§ 8. — Remarques sur l'échelle des températures et sur les poids moléculaires.

En général, les températures sont définies par les dilatations d'un volume d'air déterminé et elles sont réputées proportionnelles à ces dilatations, comptées à partir de zéro ; ou, ce qui revient au même, depuis une température théorique de — 273°. Les dilatations des gaz simples et composés étant sensiblement les mêmes, sous de faibles densités et pressions, il en résulte la même identité approximative pour les températures indiquées par les divers thermomètres à gaz. Il en résulte encore que les rapports entre les poids d'un même volume d'air et d'un gaz quelconque, pris dans les mêmes conditions physiques, sont à peu près indépendants de la température. Ces rapports, ou les nombres proportionnels désignés sous le nom de *poids moléculaires,* sont continuellement invoqués en Chimie.

Si on les suppose invariables, pour toute température suffisamment élevée et pour toute densité suffisamment faible, on est conduit à transporter la constance des rapports entre les poids d'un même volume des divers gaz, jusqu'aux poids mêmes de chacune des dernières particules ou molécules de ces gaz, c'est-à-dire jusqu'au nombre de celles-ci : ce nombre ne changerait pas en général avec la température, lorsqu'on échauffe un gaz ; du moins tant qu'il n'y a pas décomposition chimique. En simplifiant encore, on a imaginé que le nombre des molécules contenues dans un même volume était le même pour tous les gaz. C'est l'hypothèse célèbre d'Avogadro et d'Ampère.

Autrefois, les dernières particules physiques des gaz simples étaient identifiées avec leurs atomes chimiques ; mais l'expérience (*voir* ce Volume, p. 38 et suiv.) a forcé les atomistes à écarter cette identité pour y substituer une hypothèse plus compliquée, d'après laquelle la molécule physique d'un gaz simple serait formée, tantôt de 1 atome (mercure, cadmium, argon, hélium) ; tantôt de 2 atomes (hydrogène, azote, chlore, oxygène, etc.) ; tantôt de 3 atomes (ozone) ; tantôt de 4 atomes (phosphore, arsenic) ; tantôt de 6 atomes (soufre vers 500°) : variabilité que la théorie n'avait pas prévue et qui s'impose aux partisans de l'hypothèse d'Avogadro, quelles que soient les conventions du langage. Je veux dire : dans la notation atomique moderne, où les relations de volume des gaz comparés à

l'hydrogène sont simplifiées pour l'oxygène et le soufre, mais compliquées pour les métaux ; aussi bien que dans la notation des équivalents, où les relations de volume, plus compliquées pour l'oxygène, sont, au contraire, simplifiées pour les métaux.

Quoi qu'il en soit, tout le système ne peut se soutenir que si les rapports entre les poids d'un même volume des divers gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, demeurent constants; c'est-à-dire si les gaz suivent les mêmes lois de dilatation et de compressibilité. Autrement, rien n'autoriserait à supposer l'identité du nombre de molécules.

Observons, en outre, que l'identité du nombre des molécules de deux gaz à diverses températures n'implique pas que ce nombre demeure invariable : il s'expliquerait tout aussi bien par des variations semblables pour les deux gaz comparés.

Cependant cette invariabilité acquerrait quelque vraisemblance, si le travail nécessaire pour produire, — soit un même accroissement de volume à pression constante, soit un même accroissement de pression à volume constant, — était identique aux diverses températures; c'est-à-dire si la chaleur spécifique du gaz était constante. Or, tel est le cas pour l'air, entre 0° et 200° et au voisinage de la pression de $0^{m},760$, d'après les expériences des physiciens.

Dès lors, entre ces limites, l'échelle des températures, définie par les variations de volume à pression constante du thermomètre à air (ou par ses variations de pression à volume constant), sera la même que l'échelle des températures définie par les quantités de chaleur absorbées : l'une et l'autre échelle étant d'ailleurs les mêmes pour les gaz simples qui possèdent la même chaleur spécifique sous le même volume.

C'est, en effet, ce qui se vérifie très approximativement pour l'hydrogène, l'azote, l'oxygène; du moins tant qu'on opère entre 0° et 200°. Pour ces trois gaz élémentaires, la chaleur spécifique moléculaire est constante, et elle est la même soit à pression constante (6,8), soit à volume constant (4,8) : la différence des deux expressions répondant sensiblement au travail extérieur employé pour la dilatation pendant un degré. Cette différence représente, dans la théorie de Clausius, l'accroissement de la force vive de la translation des molécules des gaz, laquelle serait une fraction constante de l'accroissement de leur énergie totale. En tout cas, ce sont là les fondements expérimentaux de la théorie cinétique des gaz parfaits et de la théorie des poids moléculaires des gaz.

Mais l'exactitude de toute théorie, en Physique et en Chimie, est

subordonnée à l'exactitude des données expérimentales dont elle a été déduite. Si un autre groupe de gaz venait à présenter une loi différente de dilatation, on ne serait plus autorisé à admettre qu'ils renferment le même nombre de molécules, sous le même volume : la conclusion contraire serait même plus vraisemblable.

Il y a plus : si les gaz simples, tels que l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, venaient à consommer des quantités de chaleur inégales, croissant, par exemple, pour une même variation de pression (à volume constant), ou de volume (à pression constante) ; ces gaz, dis-je, ne pourraient plus être réputés d'une manière nécessaire conserver un nombre de molécules invariable avec la température. Au contraire, la variation du nombre de leurs molécules prendrait une certaine vraisemblance.

Enfin, il pourra en être de même pour un gaz composé, tel que sa chaleur spécifique croisse avec la température, sans décomposition chimique. Cet accroissement résulte d'une sorte de désagrégation moléculaire, laquelle, d'une part, peut écarter les éléments constituants des molécules composées, sans changer le nombre de ces molécules, en augmentant les vitesses de rotation et de vibration de chacune d'elles. D'autre part, elle multiplie le nombre même des molécules, sans en séparer les éléments, et cela suivant un procédé pareil à celui que nous avons exposé tout à l'heure pour les gaz simples.

En réalité, les faits relatifs à l'ozone, gaz simple, au gaz hypoazotique, à l'acide acétique gazeux, gaz composés, fournissent des exemples incontestés du dernier genre de désagrégation moléculaire, opérée sans donner lieu à aucune séparation d'élément. L'un et l'autre genre de désagrégation paraissent exister, non seulement pour ces trois gaz, mais même pour beaucoup d'autres, d'après l'étude que nous avons faite, M. Vieille et moi, et que je vais rappeler, des chaleurs spécifiques des gaz simples et composés, à de très hautes températures.

Comparons, par exemple, les dilatations des gaz simples jusque vers 1600°. Les volumes occupés par des poids donnés de ces gaz étant supposés les mêmes à zéro, ils croîtront pareillement, c'est-à-dire qu'ils seront encore égaux entre eux pour le groupe qui renferme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote ; tandis qu'ils tendront à devenir une fois et demie aussi grands pour le groupe qui renferme le chlore et ses analogues, d'après M. V. Meyer. Il semble même que l'iode tende vers un volume double, c'est-à-dire que sa molécule, représentée, aux températures inférieures à 1000°, par

deux atomes, $I^2 = 254$, se sépare en deux molécules plus simples, telles que $I = 127$; ce gaz devenant monoatomique, conformément à ce que les chimistes admettent pour le mercure, l'argon et l'hélium (p. 42). Quoi qu'il en soit, le nombre de molécules du chlore gazeux, réputé égal vers zéro à celui des molécules de l'azote et de l'hydrogène gazeux, tendrait à devenir une fois et demie aussi considérable à 1600°, toujours sous le même volume; sans doute par suite de la séparation de la moitié des molécules diatomiques, Cl^2, en molécules monoatomiques, $Cl + Cl$, le nombre de ces dernières croissant avec la température. Une semblable désagrégation, attestée par les mesures de la densité du chlore, du brome et de l'iode à de très hautes températures, exige un travail considérable, qui se traduit précisément par un accroissement exceptionnel de la chaleur spécifique du chlore (p. 40).

Il résulte de ces faits que l'échelle des températures, définie par les dilatations du thermomètre à air, diffère de l'échelle définie par le thermomètre à chlore, ou plutôt à iode : en effet, ce dernier marquerait 2400°, lorsque le thermomètre à air marquera 1600°. Il n'existe d'ailleurs aucune raison physique valable pour préférer les indications du thermomètre à air à celles du thermomètre à chlore, dans la définition des températures.

Ce n'est pas tout : nous avons établi que la chaleur spécifique des gaz simples, rapportée à la densité qu'ils possèdent dans les conditions normales, c'est-à-dire en définissant leur température d'après la dilatation du thermomètre à air, correspondante elle-même à un travail extérieur proportionnel à cette dilatation; cette chaleur spécifique des gaz simples, disons-nous, croît avec la température. Elle croît lentement à la vérité, mais suivant une progression qui devient très considérable à une haute température; de façon à tripler, par exemple, vers 4500° pour l'azote, l'oxygène, l'hydrogène. Or, cette variation traduit une désagrégation moléculaire digne du plus haut intérêt. En effet, vers 4500°, pendant chaque intervalle de 1°, la chaleur consommée par le travail extérieur de dilatation, chaleur réputée répondre sensiblement à l'accroissement de la force vive de translation des molécules, ne serait plus que la septième partie $\left(\text{soit } \frac{2,0}{14,1} = 0,14\right)$ de la chaleur consommée par l'accroissement total de l'énergie, tandis qu'elle en représente les $\frac{5}{7}$ vers zéro $\left(\text{soit } \frac{2,0}{2,8} = 0,42\right)$.

La fraction d'énergie employée en dilatation serait donc réduite

au tiers de sa valeur initiale aux températures très élevées, par suite de l'accroissement progressif des forces vives de rotation et de vibration; et sans doute aussi à cause de la tendance à la dislocation des molécules existant vers zéro, lesquelles se sépareraient aussi peut-être en particules plus simples au-dessus de 4000° (p. 44).

Quoi qu'on puisse penser sur ce dernier point, il paraît établi que la fraction d'énergie, consommée par la vitesse de translation des molécules des gaz simples, aussi bien que des gaz composés, diminue sans cesse, à mesure que la température s'élève : peut-être même tend-elle asymptotiquement vers une certaine limite, qu'elle ne saurait dépasser. Une même quantité de chaleur produit ainsi, à volume constant, un accroissement de pression de plus en plus petit; à peu près comme la tension d'un liquide vaporisé dans un espace voisin de son propre volume tend vers un accroissement asymptotique, quand la chaleur croît indéfiniment.

Le chlore donne lieu à des observations toutes pareilles, et la diminution de l'énergie des mouvements de translation de ce gaz est même plus rapide. Dès une température inférieure à 200°, cette fraction d'énergie ne représente guère que le tiers de l'énergie totale; vers 1800°, elle est réduite au cinquième. Si nous définissons l'échelle des températures par l'égalité des quantités de chaleur absorbées, nous trouverons que, le thermomètre à air marquant 200°, le thermomètre à chlore marquera seulement 155°. En outre, la différence des deux thermomètres croîtra avec la température, parce que la chaleur consommée par la désagrégation moléculaire du chlore croît pareillement.

Mais cette désagrégation existe aussi pour les autres éléments. Si nous imaginons deux thermomètres à air, définis l'un par les dilatations (ou les accroissements de pression à volume constant), l'autre par les quantités de chaleur, ces deux thermomètres marcheront d'accord entre 0° et 200°; mais ils discorderont de plus en plus aux hautes températures, à tel point que le premier indiquant 4500°, le second marquera 8815°.

Une telle transformation des propriétés connues des gaz donne à réfléchir. Au milieu de ces changements incessants et progressifs des gaz réputés simples sous l'influence des hautes températures, que deviennent nos conventions et nos hypothèses atomiques sur le nombre des molécules, hypothèses construites seulement d'après les données observées au voisinage de la température ordinaire? La constitution théorique des particules dernières de nos corps élémentaires pourra-t-elle désormais être ainsi simplifiée arbi-

trairement? En fait, l'étude approfondie des chaleurs spécifiques, invoquées naguère à l'appui de ces hypothèses, cette étude, dis-je, tend à établir que la chaleur, qui dissocie les molécules composées en leurs éléments, s'exerce pareillement pour désagréger les groupements, sans doute bien complexes, des particules qui constituent les matières mêmes appelées jusqu'ici élémentaires.

Troisième section.— TRANSFORMATION D'UN GAZ EN LIQUIDE. NOTIONS GÉNÉRALES.

1. Quand on abaisse progressivement la température d'un gaz, sous pression constante, on atteint en général une température pour laquelle le gaz se transforme en liquide. Tous les gaz ont été ainsi liquéfiés. Au voisinage de son point de liquéfaction, un gaz prend le nom de *vapeur*, et il cesse d'obéir aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, son coefficient de dilatation devenant de plus en plus considérable et sa compressibilité de plus en plus grande. Sa densité gazeuse cesse en même temps d'être proportionnelle à son poids atomique.

La température à laquelle un gaz commence à se liquéfier, sous pression constante, demeure fixe pendant toute la durée de la liquéfaction. Mais elle change avec la pression sous laquelle on opère, et cela entre des limites qui peuvent s'étendre à plusieurs centaines de degrés : suivant que la pression est de quelques millimètres, ou de plusieurs centaines d'atmosphères.

2. Pendant cette liquéfaction, la vapeur dégage de la chaleur : nous appellerons *chaleur moléculaire de vaporisation*, la quantité de chaleur, L, que dégage le poids moléculaire d'une vapeur qui se liquéfie, sous une pression et à une température constantes. Cette quantité de chaleur dépend de la nature du corps, et de la température (c'est-à-dire de la pression) à laquelle s'effectue le changement d'état.

Par exemple, 18gr d'eau $= H^2O$, devenant liquides, dégagent :

	Cal	Cal
A 0°.	606,5 × 18 =	+ 10,917
20°...................	592,6 × 18 =	+ 10,667
100°..................	536,5 × 18 =	+ 9,657
160°..................	493,6 × 18 =	+ 8,885
180°..................	464,3 × 18 =	+ 8,257
240°..................	434,4 × 18 =	+ 7,799

De même 74gr d'éther gazeux $= C^4H^{10}O$, en devenant liquides, dégagent :

	Cal
A 0°	+ 6,956
35°	+ 6,760
160°	+ 2,975

3. Des quantités de chaleur si inégales répondent à des changements de volume qui ne le sont pas moins.

Précisons. L'eau réduite en vapeur à 100° occupe un volume 1600 fois aussi grand que dans l'état liquide; la distance des centres de gravité des molécules devenant à peu près 12 fois aussi grande. Tandis qu'à 240°, le rapport des volumes dans l'état liquide et dans l'état gazeux est seulement celui de 1 : 50; la distance des centres de gravité des molécules n'étant pas tout à fait quadruplée.

Avec l'éther, vaporisé à 40°, le volume gazeux est 200 fois aussi grand que le volume du liquide qui le fournit; à 160°, il est seulement 4 fois et demie aussi considérable : la distance des centres de gravité des molécules devenant à peu près une fois et demie aussi grande. On voit ici la transition entre l'état liquide et l'état gazeux.

4. En général, l'accroissement des distances intermoléculaires qui résulte de la transformation d'un liquide en gaz est très grand, par rapport à celui qui résulterait de l'action de la même quantité de chaleur appliquée à dilater le gaz ainsi formé. Par exemple, la quantité de chaleur qui change, à 100°, l'eau liquide en eau gazeuse en augmentant son volume dans le rapport de 1 : 1600, serait capable de porter le gaz aqueux de 100° à 1200° environ; mais en revanche, elle quadruplerait seulement le volume de gaz aqueux sous une pression constante.

5. Ainsi, la chaleur de vaporisation est d'autant plus faible que la pression sous laquelle s'opère la transformation du liquide en gaz, et, par conséquent, la température est plus élevée. Elle répond, d'ailleurs, à une condensation de plus en plus considérable de la matière gazeuse. On finit même par atteindre une température où la densité et les propriétés du gaz et du liquide qui en dérivent se confondent : c'est ce que l'on appelle le *point critique*. Les relations générales qui existent entre la pression, la température et la chaleur absorbée par les gaz et les liquides ont été

l'objet, de la part des mathématiciens et des physiciens, de recherches très étendues. Mais cette étude s'écarte trop de celles des chimistes pour que je tente d'en donner ici une notion, même résumée.

Je me bornerai donc à envisager la transformation des gaz en liquides, au voisinage de la pression ordinaire.

6. Nous avons dit plus haut que, dans l'état gazeux, à une pression et à une température telles que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac soient applicables, tous les corps simples, pris sous leurs poids atomiques, et tous les corps composés, pris sous leurs poids moléculaires, occupent le même volume, ou des volumes qui sont, en général, entre eux comme 1 : 2. Ce fait a donné lieu à l'opinion, ou plutôt à l'hypothèse, que tous les gaz, pris à volumes égaux et sous la même pression, renferment un nombre identique de molécules. On a dit même un nombre identique d'atomes ; mais cette assertion trop absolue a dû être abandonnée. D'après cette hypothèse, les poids des molécules elles-mêmes seraient proportionnels aux poids de l'unité de volume des différents gaz.

Dans l'état liquide, au contraire, les poids moléculaires des divers corps occupent des volumes fort inégaux, à la même température.

Par exemple, 18^{gr} d'eau, 46^{gr} d'alcool, 116^{gr} d'éther butyrique, occupent un même volume dans l'état gazeux, la pression et la température étant les mêmes; tandis que, dans l'état liquide, les volumes respectifs des mêmes poids des substances, à une même température sont : 18^{cc}, $56^{cc},8$, $128^{cc},3$, c'est-à-dire proportionnels aux nombres 1 : 3 : 7.

En Chimie organique, l'observation a montré que le volume moléculaire des liquides homologues croît à peu près proportionnellement à leur poids moléculaire, soit de $+ 18^{cc}$ environ pour chaque accroissement de CH^2.

Ces relations sont bien différentes de celles qui caractérisent l'état gazeux. Elles tendent à faire penser que les molécules des liquides sont assez voisines les unes des autres pour que le volume total occupé par leur assemblage approche d'être proportionnel au volume de chaque molécule isolée; tandis que, dans les gaz, le volume individuel des molécules demeure complètement inconnu.

7. De là résultent des conséquences mécaniques fort importantes. En effet, si nous envisageons les gaz comme formés de mo-

lécules indépendantes, douées d'un triple mouvement de translation, de rotation et de vibration; les liquides, au contraire, devront être regardés comme formés de molécules liées entre elles par certaines forces attractives et caractérisés par la prépondérance des mouvements de rotation, opposée à la petitesse des mouvements de translation. Rien ne prouve que le nombre de ces molécules, pour un poids déterminé de chaque corps, soit le même dans l'état liquide que dans l'état gazeux : cette question a été, d'ailleurs, l'objet de recherches fort intéressantes dans ces dernières années. Les propriétés physiques des liquides devront donc être à la fois plus compliquées et plus particulières que celles des gaz.

Sans entrer plus avant dans cette discussion, signalons quelques données générales relatives au calcul des chaleurs de vaporisation.

8. La théorie mécanique de la chaleur établit une relation très simple entre la chaleur de vaporisation d'un liquide et sa tension de vapeur :

$$\frac{L}{T} = \frac{1}{E}(u' - u)\frac{df}{dT};$$

T étant la température absolue (c'est-à-dire $T = 273 + t$); f étant la tension de la vapeur saturée à la température T; u' et u étant les volumes respectifs occupés par un même poids de matière sous cette pression f, dans l'état gazeux et dans l'état liquide, à la température T. Si l'on connaissait la relation théorique qui existe entre la tension d'une vapeur saturée et sa température, la dérivée $\frac{dp}{dT}$ serait facile à obtenir d'une manière générale.

A défaut de cette relation théorique, on peut employer les formules empiriques par lesquelles Regnault a représenté ses expériences sur les tensions de vapeur d'un très grand nombre de liquides (*Relation des expériences*, etc., t. II, p. 361, 651 et 654); ou les formules analogues, proposées par divers physiciens et mathématiciens.

Ces résultats relatifs à f étant supposés acquis, le calcul de L exige encore la connaissance des valeurs de u' et de u, lesquelles sont inverses avec les densités du liquide et de sa vapeur saturée, à la même température. En général, on ne saurait les calculer *a priori;* surtout pour les vapeurs saturées, qui s'éloignent notablement des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Cependant, toutes les fois qu'une vapeur s'écartera très peu de ces dernières lois et que l'on opérera sous des pressions faibles, on pourra, sans grande erreur, substituer à u' le volume moléculaire proprement dit, c'est-à-dire $22^{\text{lit}},3 \times \frac{f}{0,760}(1+\alpha t)$: on pourra, en outre, négliger u, qui est une petite fraction de u' sous les faibles pressions. On aura dès lors la formule approchée

$$L = \frac{T}{426} 22,3 \frac{0,760}{f} (1+\alpha t) \frac{df}{dT};$$

ou

$$L = 0,04 \frac{T}{f} (1+\alpha t) \frac{df}{dT}.$$

J'ai indiqué plus haut (p. 23) comment la chaleur de vaporisation des corps de constitution chimique analogue varie en raison de la température absolue; relation qui en fait disparaître l'influence sur les variations d'entropie, dans un grand nombre de circonstances.

Les valeurs numériques des chaleurs de vaporisation des corps, telles qu'elles ont été déterminées jusqu'à présent pour les éléments et pour leurs composés définis, sont données au cours du présent Ouvrage, dans le Tome II, et rapportées aux poids moléculaires.

Quatrième section. — CHALEURS SPÉCIFIQUES DES LIQUIDES.

§ 1. Notions physiques.

1. La chaleur spécifique des liquides peut être évaluée : soit comme chaleur spécifique moyenne, rapportée à un certain intervalle de température; soit comme chaleur spécifique élémentaire, rapportée à une température déterminée. Elle varie avec la température, et cela dans une proportion souvent considérable; elle est très différente de la chaleur spécifique gazeuse, pour l'eau et pour les liquides organiques.

Ainsi, pour l'eau, la chaleur spécifique élémentaire, rapportée au poids moléculaire 18, est égale à 18,0, la température étant de 15°. Vers 100°, les nombres de Regnault conduiraient à 18,2, valeur qui paraît un peu faible; vers 200°, à 18,8. Or ces nombres sont plus que doubles de la chaleur spécifique moléculaire de la vapeur d'eau : soit 8,65, valeur moyenne entre 130 et 230, laquelle répondrait à peu près à la chaleur spécifique vraie vers 180°, au

lieu de la valeur 18,7 trouvée pour l'eau liquide à la même température. Au voisinage de zéro, la chaleur spécifique de l'eau offre de très petites variations, dont la valeur même a donné lieu à beaucoup de controverses parmi les physiciens. Mais elles paraissent trop peu importantes au point de vue chimique pour qu'il soit opportun de les discuter ici.

Quoi qu'il en soit, il résulte des nombres précédents que l'accroissement d'énergie, c'est-à-dire la variation des travaux moléculaires, jointe à la variation des forces vraies de rotation et de vibration, offre une valeur bien plus grande dans les liquides que dans les gaz, pendant un même intervalle de température : relation contraire à celle que l'on aurait été porté à admettre *a priori*, puisque les particules des gaz présentent en plus le mouvement de translation. Il semble que la grande énergie intérieure que possèdent les gaz s'accumule peu à peu dans le liquide qui va les fournir, avant sa vaporisation, à la façon d'un ressort qui se banderait progressivement.

2. Les autres liquides offrent des relations semblables, les variations de la chaleur spécifique avec la température étant d'ailleurs plus rapides en général que celles de l'eau. Ainsi, pour l'alcool liquide, entre — 23° et + 66°, la chaleur absorbée par 1gr de matière est exprimée par la formule suivante :

$$Q = 0,5475\,t + 0,001218\,t^2 + 0,0000022206\,t^3 \text{ (R)}.$$

La chaleur spécifique élémentaire du même alcool liquide, rapportée à son poids moléculaire, soit 46gr, peut être évaluée aux nombres que voici :

	D'après Regnault.	D'après Hirn.	
— 20.......	+23,2	»	(soit, pour l'unité de poids : 0,505).
0.......	+25,2	»	
+ 20.......	+27,4	»	
+ 40.......	+29,8	+ 27,2	
+ 60.......	+32,5	»	
+ 80.......	+35,4	+ 32,7	
+120.......	»	+ 39,5	
+160.......	»	+ 51,2	(soit, pour l'unité de poids : 1,114).

D'autre part, à 160°, la chaleur spécifique moléculaire de l'alcool gazeux est + 20,8; soit les 2 cinquièmes seulement de celle de l'alcool liquide.

3. Voici tous les nombres connus, pour la comparaison des chaleurs spécifiques des corps sous les deux états, liquide et gazeux, et pour l'étude de leurs variations avec la température.

Chaleurs spécifiques élémentaires sous les deux états : liquide et gazeux.

Noms.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique élémentaire. Dans l'état liquide.	Dans l'état gazeux (pression constante).
Brome	$Br^2 = 160$	18,1 (13° à 58°) (R.)	8,8 (vers 150°) (R.)
Mercure	$Hg^2 = 200$	vers 0° 7,6 vers 360	4,9
Phosphore	$P^4 = 124$	25,2	13,3*
Eau	$H^2O = 18$	18,7 vers 180° (R.)	8,65 (R.) vers 180°
Ammoniaque	$AzH^3 = 17$	15,1 (Ludek.)	8,64 (R.)
Acide sulfureux	$SO^2 = 64$	20,9 à 20 (Mathias)	9,86 (R.)
Sulf. de carbone	$CS^2 = 76$	$17{,}9 + 0{,}0121\,t$ (R.)	$10{,}0 + 0{,}0146\,t$ (R.)
Chlorure phosphoreux.	$PCl^3 = 137{,}5$	28,8	18,6 (R.)
» arsénieux	$AsCl^3 = 181{,}5$	31,8	20,3 (R.)
» stannique	$SnCl^4 = 260{,}1$	38,6 (R.)	24,8 (R.)
» titanique	$TiCl^4 = 190$	36,3 (R.)	24,5 (R.)
Formène bichloré	$CH^2Cl^2 = 85$	23,2 (B. et Og.)	11,1
Chloroforme	$CHCl^3 = 119{,}5$	$28{,}2 + 0{,}0126\,t$ (R.)	$16{,}3 + 0{,}01645\,t$ (Wied.)
Formène perchloré	$CHCl^4 = 154$	$30{,}5 + 0{,}018\,t$ (R.)	17,4
Éther chlorhydrique	$C^2H^5Cl = 64{,}5$	27,6 (R.)	17,8
Éther bromhydrique	$C^2H^5Br = 109$	23,6	20,7
Chlorure d'éthylène	$C^2H^4Cl^2 = 99$	$28{,}9 + 0{,}046\,t$	22,7
» d'éthylidène	»	31,2	18,1
Alcool méthylique	$CH^4O = 32$	21,4	14,7 (R.)
Alcool	$C^2H^6O = 46$	51,2 vers 160° (Hirn)	20,8 (R.) vers 160°
Éther ordinaire	$C^2H^5(C^2H^5O) = 74$	$39{,}1 + 0{,}0386\,t$ (R.)	$26{,}6 + 0{,}0632\,t$ (Wied.)
Éther éthylformique	$C^2H^5(CHO^2) = 74$	37,7	18,9
Éther acétique	$C^2H^5(C^2H^3O^2) = 88$	$46{,}4 + 0{,}0921\,t$ (R.)	$24{,}1 + 0{,}0765\,t$ (Wied.)
Acétone	$C^3H^6O = 58$	$29{,}4 + 0{,}046\,t$ (R.)	$17{,}3 + 0{,}0449\,t$ (Wied.)
Benzine	$C^6H^6 = 78$	$29{,}6 + 0{,}1123\,t$ (Schull.)	$17{,}45 + 0{,}0798\,t$ (Wied.)
Térébenthène	$C^{10}H^{16} = 136$	70,8 vers 215° (R.)	68,8 (R.) vers 215°
Acide acétique	$C^2H^4O^2 = 60$	31,3 (26 à 96°) (B.)	28,5 (260-300°. B. et Og.)

4. Les chaleurs spécifiques des liquides croissent avec la température, dans le même sens que leurs volumes; mais les variations de ces deux quantités ne sont pas proportionnelles, d'après les faits connus relatifs à l'eau, au chlorure de carbone et à l'alcool.

5. Complétons cette discussion des chaleurs spécifiques prises sous les divers états des corps, en rappelant toutes les données relatives aux substances simples, qui sont connues à la fois dans l'état liquide et dans l'état solide. On y joindra l'eau, certains sels, la naphtaline, l'hydrate de chloral, et quelques autres composés, pour lesquels on possède des expériences convenables.

Chaleurs spécifiques moyennes des corps sous les trois états : gazeux, liquide, solide.

		États		
		solide.	liquide.	gazeux (press. constante).
Brome	$Br^2 = 160$	13,3 (—78° à —25°)	18,1 (13° à 58°)	8,8 (vers 150°)
Iode	$I^2 = 254$	13,7 (20 à 107)	27,5 (107 à 180?)	8,5 »
Phosphore	$P^2 = 62$	11,8 (7 à 30)	12,7 (50 à 100)	13,3 »
Soufre	$S^2 = 64$	12,8 (13 à 97)	15,0 (120 à 150)	
Mercure	$Hg = 200$	6,4 (—78 à —40)	6,7 (10 à 100) 7,8 (à 360)	5,0
Gallium	$Ga = 70$	5,5 (12 à 23)	5,6 (13 à 120)	»
Plomb	$Pb = 207$	6,50 (0 à 100)	8,3 (350 à 450)	»
Étain	$Sn = 118$	6,63 (0 à 100)	7,5 (250 à 350)	»
Bismuth	$Bi = 208$	6,41 (0 à 100)	7,5 (280 à 380)	»
Potassium	$K^2 = 78,2$	12,94 (—18 à 0)	19,5 (au-dessus de 60°)	»
Argent	$Ag^2 = 215,8$	12,32 (0 à 100)	16,2 (au-dessus de 900°)	»
Aluminium	$Al = 27$	5,4 (à 0)	8,4 (à 650)	»
Eau	$H^2O = 18$	9,0 (—20 à 0)	18,1 (0 à 100)	8,65 (vers 180°)
Naphtaline	$C^{10}H^8 = 128$	41,6 (20 à 66)	54,8 (80 à 130)	»
Naphtaline nitrée	$C^{10}H^7(AzO^2) = 173$	52,7 (10 à 13)	62,3 (56 à 60)	Battelli.
Naphtylamine	$C^{10}H^9Az = 143$	45,5 (10 à 15)	57,9 (45 à 65)	Id.
Diphénylamine	$C^{12}H^{11}Az = 167$	54,1 (10 à 15)	78,8 (51 à 67)	Id.
Paratoluidine	$C^7H^9Az = 107$	39,7 (10 à 15)	66,0 (40 à 60)	Id.
Hydrate de chloral	$C^2HCl^3O.H^2O = 165,5$	34,1 (17 à 44)	77,8 (51 à 88) 60 (à 46) 98 (à 97)	» » »
Azotate de potasse	$AzO^3K = 101$	24,2 (0 à 100)	33,5 (361 à 435)	»
Azotate de soude	$AzO^3Na = 85$	23,7 (0 à 100)	35,9 (320 à 430)	»
Chlorure de calcium	$CaCl^2.6H^2O = 219$	75,2 (—21 à + 3)	120,2 (33 à 99)	»
Phosphate de soude	$PhO^4Na^2H.12H^2O = 358$	146,8 (—21 à + 3)	267,4 (40 à 80)	»
Chromate de soude	$CrO^4Na^2.10H^2O = 355$	144*	231,2 (10 à 48)	»

6. On voit par ces Tableaux que la chaleur spécifique dans l'état liquide est plus grande que dans tout autre état. Cependant les rapports entre les chaleurs spécifiques rapportées aux trois états fondamentaux sont très divers, suivant les corps.

Tandis que les chaleurs spécifiques de l'eau et du phosphate de soude sont à peu près doubles de celles des mêmes corps liquides, relation qui a été généralisée à tort; celles du brome, du potassium, des azotates de potasse et de soude, du chromate de soude liquide, du chlorure de calcium liquide, surpassent seulement de moitié les chaleurs spécifiques des mêmes corps solides. Pour l'hydrate de chloral, la chaleur spécifique liquide s'élève avec la température, depuis une valeur voisine du double de celle de l'état solide, presque jusqu'à en atteindre le triple; mais la dissociation du composé pourrait bien jouer quelque rôle dans une variation si rapide et si étendue.

Au contraire, les deux chaleurs spécifiques solide et liquide ont des valeurs très voisines pour la plupart des métaux solides et liquides, pris à la même température.

§ 2. — Chaleurs spécifiques des liquides au point de vue chimique.

Composés minéraux.

I. — *Corps simples.*

Noms.	Poids moléculaire.	Chaleur moléculaire moyenne.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.	Limites de température.	Observateurs.
Brome	Br^2 = 160	16,96	0,106	— 7° à +10°	R.
		18,08	0,113	—13 à +58	R.
Phosphore	P^2 = 62	21,68	0,2045	50 à 100	P.
Soufre	S^2 = 64	14,98	0,234	120 à 150	P.
		18,0	0,279	160 à 201	Dussy
		21,2	0,331	201 à 233	Id.
		20,8	0,324	233 à 264	Id.
Mercure	Hg = 200	6,66	0,0333	10 à 100	R.
		6,60	»	0 à 108	D. et P.
		7,00	»	0 à 300	Id.
Potassium	K^2 = 78,2	19,5	»	»	Jo.
Aluminium	Al = 27	8,4	»	»	Pionchon.

Noms.	Poids moléculaire.	Chaleur moléculaire moyenne.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.	Limites de température.	Observateurs.
Plomb	Pb = 207	8,32	0,0402	350° à 450°	P.
Étain	Sn = 119	7,51	0,0637	250 à 350	P.
Bismuth	Bi = 208	7,55	0,0363	280 à 300	P.
Gallium	Ga = 70	5,59	0,0802	12 à 120	B.
Argent	Ag^2 = 215,8	16,2	»	»	Pion.

II. — *Composés binaires.*

Noms.	Poids moléculaire.	Chaleur moléculaire moyenne.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.	Limites de température.	Observateurs.
Eau	H^2O = 18	18,09	1,005	0 à 100	R.
Sulfure de carbone	CS^2 = 76	18,15	0,239	0 à 50	R.
Chlorure de soufre	2SCl = 133	27,1	0,204	5 à 20	R.
Chlorure phosphoreux	PCl^3 = 137,5	28,8	0,209	0 à 20	R.
Chlorure arsénieux	$AsCl^3$ = 181,5	31,8	0,176	0 à 20	R.
Chlorure de silicium	$SiCl^4$ = 170	32,3	0,190	0 à 20	R.
		34,0	0,200	12 à 50	Og.
Chlorure d'étain	$SnCl^4$ = 259,6	38,3	0,1476	0 à 20	R.
Chlorure de titane	$TiCl^4$ = 192,3	36,8	0,1915	0 à 20	R.

III. — *Acides minéraux et sels liquides.*

Noms.	Poids moléculaire.		Chaleur moléculaire moyenne.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.	Limites de température.	Observateurs.
Acide azotique	AzO^3H	= 63	28,0	0,445	»	Hs.
Acide sulfurique	SO^4H^2	= 98	33,0	0,336	»	Marignac.
Hydrate	$SO^4H^2.H^2O$	= 116	51,2	0,449	»	Mar.
Azotate de potasse	AzO^3K	= 101	33,5	0,332	360° à 435°	P.
Azotate de soude	AzO^3Na	= 85	35,9	0,422	320 à 430	P.
Chlorure de calcium	$CaCl^2.6H^2O$	= 218	120,2	0,555	33 à 99	P.
Phosphate de soude	$PhO^4Na^2H.12H^2O$	= 358	267,4	0,747	40 à 48	P.
Chromate de soude	$CrO^4Na^2.10H^2O$	= 345	231,4	0,680	10 à 48	B.

Les chaleurs spécifiques des composés organiques liquides sont trop nombreuses pour être reproduites ici. On les trouvera dans le Recueil de M. Landolt.

Parmi les conséquences chimiques que l'on peut tirer de ces Tableaux, je signalerai seulement les suivantes :

1° Les chaleurs spécifiques moléculaires des métaux liquides ne diffèrent pas beaucoup les unes des autres (5,6 à 8,3); à l'exception de celles du potassium (19,5) et de l'argent (16,2), qui sont des métaux monoatomiques. Celles des métalloïdes varient beaucoup plus, savoir : de 12 à 18.

2° Les composés binaires minéraux analogues (tels que les chlorures de phosphore et d'arsenic ; les chlorures de silicium, d'étain et de titane ; et plus généralement les composés analogues par leur formule et leur constitution, par exemple les azotates de potasse et de soude) ; ont des chaleurs spécifiques moléculaires voisines, à l'état liquide.

3° La chaleur spécifique du bihydrate sulfurique est sensiblement la somme de celles de l'eau et du monohydrate qui le constituent : relation qui se retrouve entre l'acide acétique anhydre et l'acide monohydraté. Mais l'extension de la même relation aux hydrates salins conduirait à des valeurs très petites et peu vraisemblables pour les chaleurs moléculaires des sels anhydres dans l'état fondu.

Pour l'hydrate de chloral fondu, la chaleur moléculaire surpasse au contraire celle des composants liquides ; mais elle varie beaucoup plus rapidement avec la température que celle des composants, circonstance qui rend ce genre de relations incertain. Il y a là quelque désagrégation moléculaire, précédant la dissociation.

4° Les composés organiques isomères (carbures et éthers) ont des chaleurs spécifiques moléculaires très voisines.

5° Les composés polymères, pris sous le même poids, ont des chaleurs spécifiques voisines, c'est-à-dire à peu de chose près multiples les unes des autres, sous leurs poids moléculaires. Ce rapprochement subsiste, même entre les corps doués de fonctions différentes (acide butyrique et éther acétique); mais il est parfois troublé, au voisinage des points d'ébullition, en raison de la variation rapide des chaleurs spécifiques avec la température.

6° La chaleur spécifique moléculaire des corps homologues croît avec leur poids moléculaire ; l'accroissement étant à peu près de 7 unités pour chaque différence de CH^2, quoique cette valeur soit loin d'être constante.

Cependant, en somme, les variations de la chaleur spécifique moléculaire des composés homologues, évaluées à égale distance de leur point d'ébullition, demeurent voisines. Il en résulte que,

dans les réactions de substitution, ou de double décomposition entre corps homologues, la somme des chaleurs spécifiques demeure à peu près la même, à une température quelconque. Ces relations tendent à annuler la variation d'entropie due à une réaction déterminée, pour les deux termes des équations relatives à des transformations de ce genre (*voir* p. 25). Comme cas particuliers de ce genre, on peut citer les suivants.

7° Les dérivés formés en vertu de substitutions analogues (éthers des trois hydracides, chlorure et bromure d'éthylène, éthers hydrique et sulfhydrique) ont des chaleurs spécifiques moléculaires voisines.

La chaleur spécifique moléculaire d'un éther ou d'un corps analogue diffère peu de la somme des chaleurs spécifiques moléculaires de l'acide et de l'alcool générateurs, diminuée de celle de l'eau éliminée. Soit, par exemple, l'éther éthylformique vers 30° : d'après le calcul, la chaleur spécifique moléculaire est 34,7; d'après l'expérience : 37,9.

Ce rapprochement s'étend à l'éther ordinaire (dérivé de deux molécules d'alcool), à l'anhydride acétique (dérivé de deux molécules d'acide), à la nitrobenzine (dérivée de la benzine et de l'acide azotique), etc., et en général aux corps conjugués, formés par l'association de deux générateurs, avec élimination d'eau, d'alcool, etc.; le tout répondant d'ailleurs soit à un dégagement, soit à une absorption de chaleur minime.

L'influence inégale de la température sur les chaleurs spécifiques des divers composants et composés ne permet pas d'espérer des relations plus précises entre les chaleurs spécifiques des corps pris dans l'état liquide.

Cinquième section. — DE LA SOLIDIFICATION EN GÉNÉRAL.

1. Tout corps liquide étant soumis à l'influence d'un refroidissement toujours croissant, la fluidité de ce corps diminue; ses particules ne se laissent séparer de la masse qu'avec difficulté ; la viscosité augmente et rend les mouvements intérieurs de plus en plus gênés : c'est-à-dire que, la force vive des mouvements de rotation devenant plus petite avec la température, les actions réciproques des molécules exercent une influence prépondérante, de façon à entraver tout changement dans leurs distances et leurs positions relatives. Les mouvements de translation et de rotation

tendent à s'anéantir, pour ne laisser subsister que les mouvements oscillatoires de chaque molécule, ou groupe de molécules, autour de son centre de gravité.

On parvient ainsi à une température à laquelle le corps devient *solide;* c'est-à-dire que ses particules demeurent fixées dans des positions relatives invariables, ou presque invariables : c'est la *température de solidification.*

2. Réciproquement, tout corps solide, soumis à l'action progressive de la chaleur, devient liquide à une *température* dite *de fusion;* laquelle demeure fixe, en général, pendant toute la durée de la liquéfaction. Tandis que celle-ci a lieu, il s'opère un travail intérieur, correspondant à la nouvelle distribution des molécules et à la destruction des forces vives de rotation. Ce travail absorbe une certaine quantité de chaleur, appelée *chaleur latente de fusion.*

3. La chaleur de fusion dépend de la pression sous laquelle la fusion a lieu. En effet, on établit, en Thermodynamique, la relation suivante :

$$\frac{\lambda}{T} = \frac{1}{E}(u - u')\frac{dp}{dT}, \qquad (1)$$

λ étant la chaleur latente de fusion; T, la température absolue; E, l'équivalent mécanique de la chaleur; u, le volume du corps à l'état liquide; u', le volume du même corps à l'état solide, $\frac{dp}{dT}$, la dérivée de la pression par rapport à la température.

4. Cela posé, *si le corps se dilate* en se liquéfiant, on a $u > u'$; comme d'ailleurs λ est en général positif, on en conclut que $\frac{dp}{dT}$ est aussi une quantité positive. Par conséquent, la température de fusion pour un tel liquide sera d'autant plus élevée, que la pression sera plus forte.

Cette conséquence a été vérifiée par M. Bunsen, sur le blanc de baleine, corps dont le point de fusion s'élève de 47°,7 à 50°,9, quand la pression est portée de 1 à 156 atmosphères.

5. Réciproquement, *si le corps se contracte* en se liquéfiant,

comme il arrive pour l'eau, la pression doit abaisser le point de fusion.

On peut même calculer cet abaissement, lorsque la pression est connue. En effet, on a, d'après l'équation précédente :

$$(2)\qquad \frac{dT}{dp} = -\frac{1}{E}(u' - u)\frac{T}{\lambda}.$$

Mais la densité de l'eau liquide, à zéro, est 1 sensiblement, et celle de la glace : 0,923; d'ailleurs $T = 273$; $\lambda = 79,25$; $E = 425$, d'où l'on tire

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{1}{425}\,\frac{0,0835}{1000}\,\frac{273}{79,25} = 0^\circ,00000065.$$

En posant $p = 10333$ (c'est-à-dire égale à 1 atmosphère), on a

$$\frac{dT}{dp} = 0^\circ,0067.$$

Telle est la quantité dont un accroissement de pression égal à 1 atmosphère doit abaisser le point de fusion de la glace. L'expérience a donné à M. W. Thomson 0°,0075 : nombre qui peut être regardé comme suffisamment concordant, en raison de la grande difficulté d'une telle détermination.

Sans développer cet ordre de considérations, plutôt physiques que chimiques, nous envisagerons seulement, dans ce qui suit, la fusion opérée sous la pression atmosphérique, ou sous une pression voisine.

6. La solidification d'un liquide fondu a lieu souvent à une température plus basse que celle de sa fusion normale : c'est ce que l'on appelle la *surfusion*. La valeur numérique de la chaleur de fusion peut alors se trouver modifiée. Mais il existe une relation très simple entre la chaleur de fusion normale du corps, λ, et sa chaleur de fusion λ_1, à une température plus basse. En effet, C et c étant les chaleurs spécifiques respectives du corps liquide et du même corps solide, pendant l'intervalle $t_1 - t_0$, qui sépare le point de fusion normal t_1 du point de fusion retardé t_0, on a d'après Desains (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIV, p. 419) :

$$C(t_1 - t_0) + \lambda_1 = \lambda + c(t_1 - t_0),$$

d'où l'on tire, en toute rigueur

$$\lambda_1 = \lambda + (C - c_1)(t_1 - t_0).$$

Pour avoir $\lambda_1 = \lambda$ = constante, il faut que la chaleur spécifique soit la même dans les deux états solide et liquide : ce qui est, en effet, réalisé pour les métaux, d'une façon très approximative. Au contraire, $\lambda_1 = 0$, à une température t_0, telle que l'on ait

$$t_1 - t_0 = \frac{\lambda}{C - c}.$$

La température t_1, au-dessous de laquelle le corps surfondu se congèlera en totalité, sans que la chaleur développée par la solidification puisse le ramener jusqu'au point de fusion normal, sera donnée par la relation

$$t_1 - t_0 = \frac{\lambda}{C}.$$

Ces formules supposent que l'état final du corps redevient identique à son état initial, à une même température, après la solidification : ce qui n'est pas toujours vrai, surtout pour les corps cireux et résineux (voy. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 564, et *Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 282).

7. Person a proposé certaines formules qui représentent assez bien, dans un grand nombre de cas, la chaleur de fusion des liquides, envisagée d'une manière empirique. Pour les liquides ordinaires, on aurait, d'après ce savant :

$$\lambda = (C - c)(160 + t); \qquad (3)$$

C étant la chaleur spécifique du corps à l'état liquide;
c' la même, à l'état solide;
t_1 la température de fusion.

Pour les métaux et les alliages :

$$\lambda = 0{,}001669\, q \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\delta}}\right) \qquad (4)$$

q étant le coefficient d'élasticité, et δ la densité. Mais ces relations souffrent des exceptions, et je ne m'étendrai pas davantage sur ces problèmes, qui ont été d'ailleurs l'objet de nombreux travaux et calculs thermodynamiques.

On trouvera les chaleurs de fusion mesurées jusqu'à ce jour dans le second Volume, à l'histoire individuelle des corps.

Sixième section. — CHALEURS SPÉCIFIQUES DES CORPS SOLIDES.

§ 1.

La chaleur spécifique des corps solides varie, aussi bien que celle des liquides, avec la température ; elle croît en général à mesure que la température s'élève, de même que la dilatabilité. Mais cette variation est beaucoup plus lente que celle des liquides ; de telle sorte que, entre des limites écartées d'une centaine de degrés, on peut d'ordinaire regarder la chaleur spécifique d'un corps solide comme constante.

Un même corps solide, pris à la même température, affecte parfois des états différents, sous lesquels il ne présente pas la même chaleur spécifique. Sans nous attacher à ces diversités, qu'il est difficile de rattacher à quelque loi générale, nous allons examiner quels rapports existent entre les chaleurs spécifiques des éléments qui ont été l'objet de mesures.

Sans doute, il serait préférable de raisonner sur la fonction même qui exprime les chaleurs spécifiques élémentaires ; mais l'état de nos connaissances n'est pas assez avancé pour permettre d'établir une semblable discussion.

En tout cas, voici la liste des chaleurs spécifiques atomiques des éléments solides, d'après les mesures les plus autorisées :

CHALEUR SPÉCIFIQUE ATOMIQUE DES ÉLÉMENTS SOLIDES.

§ 2. — Chaleurs spécifiques atomiques des éléments solides.

Noms.	Poids atomique.	Chaleur spécifique rapportée au poids atomique.
Brome	80	6,7 (—78° à —25°. R.)
Iode	127	6,8 (R.)
Soufre	32	6,5 (R.)
Sélénium (métallique ou vitreux)	79	5,8 (R.)
Tellure (sous ses différents états)	127	6,5 (B. et Fabre).
Phosphore ordinaire	31	5,9 (10 à 30°. R.)
» rouge	..	5,3 (15 à 100°. R.

Noms.	Poids atomique.	Chaleur spécifique rapportée au poids atomique.
Arsenic	75	6,1 (R.)
Antimoine	122	6,1 (vers 0°. D. et Pet.)
Bismuth	208	6,5 (temp. ord. R.) 7,3 (vers 300°)
Étain	118,1	6,6 (R.)
Titane	48,1	5,4 (Nilson.)
Bore amorphe	11	3,35 (0° à 100°. Moissan)
Silicium amorphe	28	6,0 (vers 36°. K.)
» cristallisé	»	3,85 (vers —40°) 4,75 (vers 22°) 5,6 (vers 232°. Weber.)
Carbone diamant	12	0,76 (à —50°) 1,35 (à +10°) 3,42 (à 200°) 5,4 (à 800°. W.)
Carbone graphite	21	1,36 (à —50°) 1,92 (à +10°) 3,56 (à 200°) (W.) 1,92 +0,087t (de 0 à 250°) 3,54 +0,00246t (250 à 1000° *C. R.*, t. CXVI, p. 1051).
Carbone amorphe	12	2,3 (0 à 100°) 2,83 (0 à 225°) (W.)

Noms.	Poids atomique.	Chaleur spécifique rapportée au poids atomique.
Potassium	39,1	6,45 (— 78° à 0°. R.)
Sodium	23	6,75 (— 34° à + 15°. R.)
Lithium	7	6,6 (R.)
Calcium	40	6,8 (Bunsen)
Magnésium	24	6,0 (R.)
Manganèse	55	6,3 (R.)
Fer	56	6,25 (0 à 100); 8,3 (0 à 650°); 12,1 (700 à 1000); 10,6 (1100 à 1160) (Pionchon)
Cobalt	58,7	6,25 (vers 0°. R.); 8,1 (0 à 800); 11,95 (900 à 1200) (Pionchon)
Nickel	58,8	6,4 (vers 0°. R.); 6,9 (vers 200°); 8,15 (vers 285°); 8,25 (450 à 750); 8,15 (750 à 1050) (Pionchon)
Zinc	65	6,2 (R.)
Cadmium	112	6,4 (R.)
Indium	113,4	6,43 (Bunsen)

Noms.	Poids atomique.	Chaleur spécifique rapportée au poids atomique.
Cuivre.....	63,3	5,4 (vers 0°. D.); 6,0 (temp. ord.); 6,3 (vers 100°. D.)
Molybdène .	96	6,9 (R.)
Tungstène..	184	6,1 (R.)
Aluminium .	27	5,4 à 0°; 6,05 (temp. ord.); 7,8 à 550° (Pionchon)
Glucinium..	13,6	5,1 à 0°; 6,0 (t. ord.); 6,4 à 100°; 8,4 à 400° (Humpridge)
Gallium....	70	5,5 (B.)
Cérium	141,5	6,5 (Hillebrand)
Lanthane...	138	6,4 (Id.)
Didyme	142,1	6,5 (Id.)
Zirconium..	90	6,0 (Mixter et Dana)
Thorium...	232	6,4 (Nilson)
Uranium...	240	6,7 (Blümcke)
Plomb	206,9	5,4 à 0°; 6,0 (temp. ord.); 8,3 à 300° (Bède)
Thallium...	204	6,8 (R.)
Mercure....	200	6,2 (— 78° à — 40°, R.); 6,66 (liquide, temp. ord.); 6,4 vers 250° (Naccari)
Argent.....	107,9	6,15 (R.); 8,2 à 800° (Pionchon)
Or	197	6,25 à 0°; 7,45 à 1000° (Violle)
Platine.....	194,9	6,2 à 0°; 9,0 à 1200° (Violle)
Palladium..	106,5	6,2 à 0°; 7,25 à 500°; 8,95 à 1300° (Violle)
Iridium	198	6,44 (R.)
Ruthénium .	104	6,36 (Bunsen)
Rhodium...	104,4	6,06 (B.)
Osmium ...	199,2	6,2 (R.)

§ 3. — Loi de Dulong et Petit.

Entre les chaleurs spécifiques des éléments solides et leurs poids atomiques, il existe une relation générale, découverte par Dulong et Petit, qui l'ont formulée dans les termes suivants :

Les poids atomiques de tous les éléments ont la même capacité pour la chaleur.

Mais cette loi n'est qu'approximative. En effet, d'après le Tableau précédent, la chaleur spécifique atomique des divers métalloïdes, au voisinage de la température ordinaire, varie de 6,8 (iode) à 5,3 (phosphore rouge). Encore ne comprenons-nous dans nos comparaisons ni le carbone, ni le silicium cristallisé, ni le bore, substances dont les chaleurs spécifiques, au voisinage de la température ordinaire, ont des valeurs s'abaissant jusqu'à 1,35 et même plus bas, jusqu'à 0,76. On reviendra tout à l'heure sur ce

point. Pour les métaux, les écarts sont moindres, étant compris entre 6,8 (sodium) et 5,4 (aluminium).

En excluant le carbone, le silicium et le bore, ces variations, restreintes aux autres éléments, approchent du quart de la valeur des nombres les plus élevés : ce qui indique l'indice d'une relation théorique, dépendant de plusieurs variables différentes, plutôt qu'une loi physique proprement dite, réglée par une variable unique.

Quelques auteurs ont pensé que ces diversités doivent tendre à s'effacer, par une élévation convenable de la température ; ce point de vue a été notamment développé par M. Weber, dans les déterminations très remarquables qu'il a faites des chaleurs spécifiques des diverses variétés du carbone et du silicium, jusque vers 800°. A ces hautes températures, la chaleur spécifique atomique du carbone tend à se rapprocher en effet de celles des autres éléments, pris au contraire à la température ordinaire. Mais elle ne s'arrête pas à ce terme et elle continue à croître, suivant une loi individuelle et différente de celles qui caractérisent chacun des autres corps. Or, pour que la conclusion théorique fût valable, il faudrait que la chaleur spécifique de tous les éléments tendît vers une valeur constante, à mesure que la température s'élève : tous les faits connus aujourd'hui sont contraires à cette opinion.

En fait, d'après les observations des physiciens relatives aux métaux, la chaleur spécifique des éléments solides croît, en général, suivant des lois propres à chacun d'eux avec la température. En outre, elle comprend dans plusieurs cas des travaux particuliers, qui répondent à certains changements d'états moléculaires : de tels changements ont été reconnus dans l'étude du fer, du nickel, etc., aussi bien que dans celle du carbone. Si nous envisageons seulement la valeur brute de l'accroissement de la chaleur spécifique, nous trouvons, par exemple, qu'il double celle du fer et du cobalt, de 0° à 1000°. La chaleur spécifique de l'argent augmente du tiers entre des limites analogues; celle du platine et du palladium, de moitié, etc. De telle façon que, vers 1000°, les divergences entre les valeurs observées et les valeurs annoncées par la loi de Dulong sont en réalité plus considérables encore que vers 0°. Ces faits prouvent que la constitution moléculaire individuelle des éléments solides, celle du carbone, en particulier, joue un rôle essentiel dans la variation de leurs chaleurs spécifiques.

Au surplus, les éléments, dans leur état solide, ne sont pas com-

parables entre eux sous ce rapport; le carbone solide, notamment, paraît, d'après tous les faits connus, représenter, non le carbone élémentaire, avec son poids atomique égal à 12, — lequel serait probablement gazeux à la température ordinaire, — mais un polymère extrêmement élevé de cet élément. Ce polymère serait un terme ultime dérivé de la condensation successive des carbures d'hydrogène ([1]), condensation accomplie avec perte graduelle d'hydrogène.

En raison de ces faits, je ne pense pas que l'on soit autorisé à regarder un énoncé du genre de la loi de Dulong comme suffisamment exact, dans son application aux éléments solides; c'est-à-dire comme répondant à une loi physique véritable.

On s'est demandé si la loi de Dulong et Petit serait vraie et rigoureuse en principe pour les éléments gazeux : ce qui aurait pu offrir plus de vraisemblance dans les théories actuelles de la Thermodynamique. J'ai discuté plus haut (p. 36) cette question et montré que cette relation, même pour les gaz simples, n'est pas fondée : leur chaleur spécifique conduisant à les partager en plusieurs groupes distincts, suivant la condensation atomique de la molécule, et son aptitude à être dissociée par la chaleur.

Une autre comparaison fondamentale se présente ici; il s'agit de l'intervention des chaleurs spécifiques solides, dans la détermination des poids atomiques. On fait concourir aujourd'hui à cette dernière détermination deux ordres de notions: l'*équivalent*, ou *nombre proportionnel*, qui exprime les rapports pondéraux suivant lesquels les éléments se combinent et substituent les uns aux autres dans leurs combinaisons; et la *valence*, qui exprime l'aptitude de certains éléments, dits *polyvalents*, à remplacer dans les réactions plusieurs équivalents des éléments monoatomiques proprement dits. Ainsi, un atome du chlore, c'est-à-dire le poids $Cl = 35,5$, s'unit avec 1 atome d'hydrogène, $H = 1$, pour former 1 molécule d'acide chlorhydrique HCl; tandis qu'un atome d'oxygène, c'est-à-dire le poids $O = 16$, se combine avec 2 atomes d'hydrogène, $H^2 = 2$, pour former 1 molécule d'eau, H^2O. C'est pourquoi l'oxygène est dit *bivalent*. L'atome de l'azote, c'est-à-dire le poids $Az = 14$, se combine avec 3 atomes d'hydrogène, $3H = 3$, pour former 1 molécule d'ammoniac AzH^3; dès lors l'azote est dit *trivalent*, etc.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 465 ; 1866.

Or le poids atomique des éléments a été déterminé, soit par des considérations purement chimiques, fondées sur des analogies, qui laissent toujours quelque part à l'arbitraire; soit par des considérations physiques, empruntées, par exemple, à l'étude des densités gazeuses des éléments ou de leurs composés, ou bien à l'étude des chaleurs spécifiques. Dans les cas où les poids atomiques, déduits des densités gazeuses et des chaleurs spécifiques solides (d'après la loi de Dulong), concordent, il n'y a pas d'équivoque. Tel est le cas du soufre et du sélénium, par exemple, envisagés à une température suffisamment élevée.

Par contre, les poids atomiques du mercure, du zinc et du cadmium, déterminés aussi d'après leurs densités gazeuses, seraient précisément la moitié de celle des poids atomiques, déduits des chaleurs spécifiques de ces mêmes corps pris dans l'état solide. On a préféré adopter les dernières valeurs, qui semblent en effet plus conformes aux analogies purement chimiques. Mais les chaleurs spécifiques solides n'apportent à celles-ci qu'un soutien bien fragile, d'après ce qui précède.

Quoi qu'il en soit, la chaleur spécifique moléculaire des éléments solides n'est ni identique, ni proportionnelle à celle des mêmes éléments gazeux. En fait, elle lui est toujours supérieure, et les écarts entre ces deux chaleurs spécifiques sont fort inégaux. Par exemple, la chaleur spécifique du mercure solide, soit 6,38 pour $Hg = 200$, est double de sa chaleur spécifique gazeuse (à volume constant), soit 3,0. De même, la chaleur spécifique du brome Br^2 ou de l'iode I^2 solides, soit 13,5, est double de leur chaleur spécifique gazeuse (à volume constant), soit 6,6.

La chaleur spécifique moléculaire du soufre solide, soit 12,8, peut être de même comparée à celle de l'oxygène gazeux, 4,8; à défaut de celle du soufre gazeux ramené à sa densité normale, pour laquelle les données manquent. Ici le rapport est celui de 2,7:1, presque triple.

De telles inégalités semblent fort surprenantes, et même opposées à ce qu'on aurait pu croire *a priori*, d'après la nullité des mouvements de translation et de rotation des particules dans les corps solides.

Les travaux intérieurs, d'ordre physique proprement dit, qu'une élévation de température déterminée produit dans les solides ne semblent pas capables d'expliquer cette divergence; ces travaux

pouvant être évalués tout au plus à un chiffre voisin de o, 8, d'après certaines hypothèses ([1]).

On est donc conduit à admettre que la constitution intime des dernières particules physiques des corps solides est toute différente de celle des dernières particules physiques des corps gazeux. Pour se rendre compte d'une telle diversité, on pourrait supposer que plusieurs molécules, distinctes dans l'état gazeux, s'assemblent en une molécule unique dans l'état solide. Le nombre de molécules ainsi assemblées ne serait pas d'ailleurs le même pour le chlore, le mercure, le cadmium et les métaux analogues, que pour le potassium, le soufre, etc. Enfin, ce serait la séparation progressive de ces nouveaux groupements moléculaires, c'est-à-dire un phénomène comparable à une décomposition chimique proprement dite, qui consommerait les quantités de chaleur considérables, nécessaires pour expliquer la diversité entre les chaleurs spécifiques des éléments gazeux, sous les deux états solide et gazeux.

En résumé, la loi de Dulong et Petit, appliquée aux solides, manque de rigueur. A proprement parler, ce n'est plus alors une loi physique, mais le résidu et la trace d'une loi véritable. Si on la retrouve avec quelque approximation pour un certain groupe d'éléments solides, c'est probablement dans les cas où tous ces éléments sont assez analogues pour éprouver depuis l'état gazeux une suite de transformations parallèles.

§ 4. — Chaleurs spécifiques des corps composés.

La masse d'un corps composé étant égale à la somme des masses de ses éléments, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un certain nombre de degrés la température du composé est en relation évidente avec la quantité de chaleur nécessaire pour élever du même nombre de degrés ses éléments. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire à cet égard, c'est qu'elle en est la somme; du moins toutes les fois que l'état physique du composé est le même que celui des composants. Il pourrait en être ainsi, par exemple, lorsque tous les corps composants et composés offrent l'état solide : relation que Regnault a vérifiée en effet dans

([1]) Edlund, *Ann. de Poggend.*, t. CXIV, p. 1.

un cas très simple, celui des alliages métalliques, pris à une distance notable de leurs points de fusion[1].

Wœstyn a étendu *a priori* la même relation à tous les composés chimiques, et Kopp a consacré de longs et importants travaux à la discussion expérimentale de cette hypothèse. Nous allons l'examiner, en comparant les nombres réels avec ceux auxquels conduit le calcul théorique.

Donnons d'abord le Tableau des nombres trouvés par expérience pour les composés binaires formés par des éléments solides.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES COMBINAISONS BINAIRES, FORMÉES PAR LES ÉLÉMENTS SOLIDES.

I. — *Iodures.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire — trouvée.	calculée [1].	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	
KI......	166,1	13,5	13,3	0,0819 (R.)	
NaI.....	150	13,0	13,6	0,087 (R.)	0,088 (Schuller)
AgI.....	235	14,4	12,9	0,062 (R.)	
HgI^2....	454	19,0	20,0	0,042 (R.)	
Hg^2I^2...	654	26,0	26,2	0,0395 (R.)	
Cu^2I^2...	380,8	26,0	25,8	0,069 (R.)	
PbI^2....	461,0	{ 19,6	20,2	0,0427 (R.)	
		{ 30,7	»	0,0645	au-dessus de 375° (Erhardt)
$PbI^2.AgI$	696	32,9	33,7	0,0475	(Bellati et Romanèse)

II. — *Bromures.*

KBr............	119,1	13,3	13,2	0,113 (R.)
NaBr...........	103	14,1	13,5	0,138 (R.)
AgBr..........	188	13,8	12,8	0,074 (R.)
$PbBr^2$..........	367	19,4	20,0	0,053 (R.)

(1) *Ann. de Phys. et de Chim.*, 3e série, t. I, p. 172 et 183.

(1) D'après la somme des chaleurs spécifiques des éléments, trouvées par expérience.

III. — *Sulfures.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire trouvée.	calculée.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.		
FeS	88	12,0	12,7	0,136 (R.)		
FeS^2	120	15,4	18,1	0,130 (R.)	0,126 (K.)	
Fe^7S^8	648	101,4	96,2	0,160 (R.)	0,153 (Nau.)	
$CuFeS^2$	183,4	23,9	23,6	0,131 (K.)	0,129 (Nau.)	
MnS	87	12,2	13,2	0,139 (Sella)		
CoS	90,8	11,4	11,8	0,125 (R.)		
NiS	90,8	11,8	12,0	0,128 (R.)	0,115 (N.)	
ZnS	97,2	11,8	11,8	0,123 (R.)	0,120 (K.)	
PbS	239,0	12,0	12,2	0,051 (R.)	0,049 (K.)	0,053 (N.)
HgS	232	12,0	12,0	0,0515 (R. N. K.)		
SnS	150	12,6	12,2	0,0837 (R.)		
SnS^2	182	21,6	18,0	0,119 (R.)		
MoS^2	160	18,4	18,2	0,123 (R.)	0,107 (N.)	
		18,6	17,8	0,075 (R.)		
Ag^2S	248	19,5		0,0785 (100°) (Bellati et Lussana)		
		22,1		0,0891 (175°-220°) (Bellati et Lussana)		
		19,2	17,6	0,121 (R. K.)		
Cu^2S	158,8	20,9		0,1339 (100°) (Bellati et Luss.)		
		23,0		0,1454 (190°) »		
Cu^3FeS^3	342	40,3	44,6	0,1177 Sella		
BiS^3	516	31,0	30	0,060 (R.)		
Sb^2S^3	340	29,7	29,4	0,084 (R.)	0,091 (N.)	
Ag^2Se	294,8	20,2	18,1	0,0684 Bellati et Lussana		
Cu^2Se	205,6	21,5	18,0	0,1047 »		

IV. — *Arséniures et antimoniures.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire. trouvée.	calculée.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.		
As^2S^2	214	22,8	23,6	0,011	(N.)	
As^2S^3	246	27,8	29,2	0,113	(N.)	
$CoAs^2$	208,8	19,2	18,4	0,092	(N.)	
$CoAsS$	180,8	35,6	36,2	0,107	(N.)	0,099 (Sella)
$FeAs^2$	206	17,8	18,7	0,0864		(Sella)
$FeAsS$	118	33	36,4	0,101	(N.)	0,103 (Sella)
$FeCoNiAs^6$	623,5	51,8	55,4	0,083		(Sella)

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire: trouvée.	calculée.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	
Cu^3As	265	24,2	24,9	0,0949	(Sella)
Ag^2Sb	335,8	18,7	18,3	0,0558	(Sella)
PbS^3CuSb	486,2	35,5	37,8	0,073	(Sella)
Ag^3SbS^3	539,7	40,9	43,9	0,0757	(Sella)

V. — *Alliages.*

Bi^2Sn^2	656	25,6	26,2	0,039	(R.)
Pb^2Sb^2	658	25,6	25,6	0,0388	(R.)
Bi^2Sn^4	892	40,2	39,4	0,045	(R.)
$PbSn$	325	13,2	13,2	0,0407	(R.)
$PbSn^2$	443	20,0	20,0	0,0451	(R.)
$BiSn^4Sb$	1136	32,4	51,6	0,0462	(R.)
$BiSn^4SbZn^4$	1396,8	79,0	76,4	0,0566	(R.)
$PbHg$	406,9	14,1	12,8	0,0346	(—69° à +20° Schüz.)
Pb^2Hg	613,8	20,6	19,0	0,0335	(—72° à +20°) »
$SnHg$	318,1	13,4	13,2	0,0422	(—25° à +18°) »
Sn^5Hg	790,5	40,6	39,6	0,0504	(—16° à +15°) »

D'après ces Tableaux, les combinaisons binaires, formées de deux éléments actuellement solides, satisfont suffisamment à la relation théorique; c'est-à-dire que chaque élément solide conserve à peu près dans le composé la chaleur que cet élément libre possède à la même température.

La même vérification approximative existe pour un grand nombre d'alliages métalliques, composés ou mélanges que l'on ne croit pas utile d'énumérer ici, parce qu'ils ne sont pas représentés par des formules définies.

Il n'en serait plus de même, si l'on se trouvait au voisinage du point de fusion; exception qui s'applique aux amalgames solides, tels que les suivants :

	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids: trouvée.	calculée.
$HgSn = 218$	0,0422 (—23° à +15°)	
	0,0729 (vers le point de fusion)	0,0417
$HgSn^2 = 436$	0,0659	0,0456
$HgPb = 407$	0,0346 (—69° à +20°)	
	0,0383 (vers le point de fusion)	0,0323

8. Au contraire la chaleur spécifique des composés binaires formés par l'union d'un métal avec un corps naturellement gazeux à la température actuelle, tels que les chlorures, fluorures, oxydes, ne peut pas être calculée *a priori* de la même manière. On a donné dans le Tableau suivant le nombre trouvé par expérience, et dans une autre colonne l'excès de ce nombre sur la chaleur spécifique du métal. On pourrait supposer que cet excès représente la valeur théorique relative au chlore, au fluor, ou à l'oxygène solides.

Cette hypothèse étant admise, le nombre qu'elle fournit est voisin de 6,4 pour le chlore; c'est-à-dire à peu près le même que pour le brome et l'iode solides : ce qui concorde avec la loi précédente. Mais le nombre calculé pour le fluor est moindre (5,0), et il est beaucoup plus petit encore pour l'oxygène; c'est-à-dire que la loi supposée ne se vérifie plus pour les oxydes.

Pour la vérifier, il faudrait supposer que l'oxygène solide possède dans ses combinaisons une chaleur spécifique moléculaire égale à la moitié seulement de celles du soufre et des autres éléments qui lui sont comparables; encore les nombres calculés s'accordent-ils médiocrement avec cette supposition. Tout ce que l'on peut dire avec vérité, c'est que les chaleurs spécifiques moléculaires présentent des valeurs voisines pour les composés analogues.

Voici le Tableau qui établit ces relations.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES COMBINAISONS BINAIRES RENFERMANT UN ÉLÉMENT GAZEUX.

I. — *Chlorures.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire trouvé.	Excès sur la chaleur spécifique du métal.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.
KCl	74,6	12,9	6,3	0,173 (R.)
NaCl	58,5	12,5	5,8	0,214 (R.)
LiCl	42,5	11,9	5,3	0,282 (R.)
RbCl	120,9	13,5	6,0	0,112 (K.)
AgCl	143,5	13,1	6,9	0,091 (R.)
		14,1	7,9	0,0978 (160°-380°. Erhardt.)
$HgCl^2$	271	18,8	6,2 × 2	0,069 (R.) 0,064 (K.)
Hg^2Cl^2	471	24,8	6,0 × 2	0,052 (R.)
Cu^2Cl^2	197,8	27,2	7,6 × 2	0,138 (R.)

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire trouvé.	Excès sur la chaleur spécifique du métal	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.
$PbCl^2$...........	278	18,4	6,0 × 2	0,0664 (R.)
		19,6	6,5 × 2	0,0707 (160°-380°). Erh.)
» fondu......	»	28,7	»	0,1035 (Erh.)
$BaCl^2$...........	208	18,6	»	0,090 (R.)
$SrCl^2$...........	152,6	19,0	»	0,120 (R.)
$CaCl^2$...........	111	18,4	5,8 × 2	0,164 (R.)
$MgCl^2$..........	95	18,6	6,3 × 2	0,195 (R.)
$MnCl^2$..........	126	18,0	5,7 × 2	0,143 (R.)
$ZnCl^2$...........	136.2	18,4	6,1 × 2	0,136 (R.)
$SnCl^2$...........	189	19,2	6,3 × 2	0,102 (R.)
Cr^2Cl^6..........	317,4	45,4	»	0,143 (K.)
ZnK^2Cl^4........	285,2	43,3	6,0 × 4	0,152 (K.)
SnK^2Cl^6........	417,3	55,5	6,0 × 6	0,133 (K.)
PtK^2Cl^6........	486,1	54,9	6,0 × 6	0,113 (K.)

Les valeurs calculées ici pour le chlore sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées pour le brome et l'iode, dans les bromures et iodures.

II. — *Fluorures.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire trouvé.	Excès sur la chaleur spécifique du métal.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	
CaF^2...........	78	16,8	5,0 × 2	0,215 (R.)	0,209 (K.)
$AlNa^3F^6$(cryolithe)	210	50,0	4,1 × 6	0,238 (K.)	

III. — *Oxydes métalliques.*

MgO...........	40	10,4	4,4	0,244 (R.)	0,276 (N.)
MnO...........	71	11,2	4,6	0,157 (R.)	
Mn^2O^3(braunite).	158	25,6	4,3 × 3	0,162 (Oeberg)	
MnO^2...........	86,6	13,8	3,6 × 2	0,159 (K.)	
NiO...........	74,8	11,8	5,4	0,159 (R.)	
ZnO...........	81,2	10,5	4,4	0,125 (N.)	0,132 (N.)
PbO...........	223,0	11,8	5,4	0,051 (R.)	0,055 (K.)

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire trouvé.	Excès sur la chaleur spécifique du métal.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	
Pb^3O^4	685	41,8	5,5 × 4	0,061 (N.)	
CuO............	79,4	10,8	4,8	{ 0,142 (R.) { 0,137 (N.)	0,128 (K.)
Cu^2O...........	142,8	15,5	3,5	0,107 (N.)	0,111 (K.)
HgO............	216	10,9	4,6	{ 0,052 (R.) { 0,049 (N.)	0,053 (K.)
H^2O............	18	9,0	»	0,504 (P. Ds.)	
Al^2O^3 (saphir)...	102,8	21,4	3,2 × 3	0,188 (Nil. et Pett.)	0,217 (R.)
Id. (corindon).	»	20,0	»	0,197 (N.)	
Id. (calcinée).	»	18,6	»	0,183 (Nil. et Pett.)	
Fe^2O^3	160	25,7	4,3 × 3	{ 0,167 (R.) { 0,154 (K.)	0,169 (N.)
Id. (fer oligiste)	»	»	»	0,1645 (Oeberg.)	
Fe^3O^4 (ox. magn.)	232	37,6	4,6 × 4	{ 0,168 (R.) { 0,156 (K.)	0,164 (N.)
Cr^2O^3	152,4	28,4	»	{ 0,180 (R.) { 0,177 (K.)	0,196 (N.)
Be^2O^3	75,2	18,6	2,2 × 3	0,247 (Nils. et Pett.)	
$Al_{\frac{3}{2}}Be_{\frac{1}{2}}O^3$	95,9	19,2	2,4 × 3	0,2004 (Id.)	
CeO^2..........	173,5	15,2	4,3 × 2	0,088 (Id.)	
Di^2O^3	332,2	26,9	4,6 × 3	0,081 (Id.)	
Er^2O^3	380	24,7	»	0,065 (Id.)	
Ga^2O^3..........	188	20,0	3,0 × 3	0,1062 (Id.)	
GeO^2	104,4	13,4	»	0,129 (Id.)	
In^2O^3...........	275,4	22,2	3,1 × 3	0,0807 (Id.)	
La^2O^3	324	24,3	3,8 × 3	0,0749 (Id.)	
Nb^2O^5..........	268	31,5	»	0,118 (0°-110°. Nil. et Kruss)	
»	»	»	»	0,135 (0°-440°. Id.)	
Sc^2O^3..........	136	20,8	»	0,153 (Nil. et Pett.)	
Th^2O^3	512	28,1	5,1 × 3	0,0548 (Id.)	
ZrO^2	213	23,0	»	0,1076 (Id.)	
Bi^2O^3...........	468	28,4	5,2 × 3	0,0605 (R.)	
Sb^2O^3..........	292	26,2	4,6 × 3	0,090 (R.)	0,093 (N.)
As^2O^3..........	198	25,4	4,4 × 3	0,128 (R.)	
B^2O^3...........	70	16,6	3,6 × 3	0,237 (R.)	

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire trouvé.	Excès sur la chaleur spécifique du métal.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	
SiO^2 (quartz)....	120	22,7	4,5 × 4	0,191 (R.)	0,186 (K.)
»	»	20,7	4,0 × 4	0,174 à 60° (Pionchon).	
»	»	31,4	»	0,279 à 350° (Pion).	
»	»	36,6	»	0,305 (400°-1200°. Pion)	
» opale.......	»	»	»	0,185 (K.)	
» hyalite.....	»	»	»	0,176 (K.)	
SnO^2...........	150	13,7	3,6 × 2	0,093 (R.) 0,089 (K.)	0,093 (N.)
TiO^2...........	82	13,5	»	0,172 (R.) 0,178 (Nil. et Pett.)	0,159 (K.)
MoO^3...........	144	20,6	4,5 × 3	0,132 (R.)	0,154 (K.)
WO^3............	232	19,6	4,5 × 3	0,080 (R.)	0,089 (K.)

Les valeurs calculées pour l'oxygène offrent peu de régularité.

Chaleurs spécifiques des oxydes et chlorures doubles et hydratés.

I. — *Chlorures hydratés.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur moléculaire trouvée.		Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.
$BaCl^2.2H^2O$..............	244	41,6	36,8 (1)	0,171 (K.)
$CaCl^2.6H^2O$..............	219	75,6	74,2	0,345 (—20° à 2°. P.)
»	»	122,6	»	
» liquide........	»	»	»	0,560 (34° à 59°. P.)
$CuK^2Cl^4.2H^2O$...........	419,5	82,6	»	0,197 (K.)

II. — *Oxydes doubles.*

$Al^2O^3.MgO$ (spinelle).....	142	27,6	31,8 (2)	0,194 (K.)
$\frac{1}{4}(Al^2O^3.Cr^2O^3)\frac{1}{2}(FeO.MgO)$.	196	31,2	»	0,159 (K.)
$3Fe^2O^3.TiO^{21}$ (isérine)....	328	110	»	0,177 (K.)
$SiO^2.ZrO^2$...............	182	50,6	»	0,132 (K.)

(1) Somme des chaleurs spécifiques du corps anhydre et de l'eau solide.

(2) Somme des chaleurs moléculaires des deux oxydes.

III. — *Oxydes hydratés.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur moléculaire trouvée.		Chaleur spécifique rapportée à l'unité ée poids.
$MgO.H^2O$ (brucite).......	58	$9,0 \times 2$	$9,7 \times 2$ (²)	0,312 (K.)
$Mn^2O^3.H^2O$ (manganite)...	176	$15,5 \times 2$	»	0,176 (K.)

Le Tableau suivant renferme les chaleurs spécifiques des sels solides qui ont été l'objet d'expériences. On n'a pas cherché à calculer *a priori* ces chaleurs spécifiques, les écarts devenant trop considérables. On remarquera seulement que les sels analogues ont la même chaleur spécifique, sous leurs poids moléculaires.

Chaleurs spécifiques des sels solides.

I. — *Azotates.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	
AzO^3K....................	101,1	23,5	0,239 (R.)	0,227 (K.)
» fondu................	»	33,6	0,332 (350°-435°. P.)	
AzO^3Na....................	85	22,7	0,265 (Schuller)	0,278 (R.)
» fondu................	»	35,1	0,413 (320°-438°. P.)	
$AzO^3Na_{\frac{1}{2}}K_{\frac{1}{2}}$................	93	21,9	0,235 (P.)	
Az^2O^6Ba....................	261	38,6	0,152 (R.)	0,145 (R.)
Az^2O^6Sr....................	211,6	38,2	0,181 (K.)	
Az^2O^6Pb....................	231	36,4	0,110 (K.)	0,117 (N.)
AzO^3Ag....................	170	24,4	0,1435 (K.)	

II. — *Chlorates.*

ClO^3K....................	122,6	24,7	0,210 (R.)	0,194 (K.)
$Cl^2O^6Ba.H^2O$..............	322	51,6	0,157 (K.)	

III. — *Perchlorates.*

ClO^4K....................	138,6	26,3	0,190 (K.)

IV. — *Permanganates.*

$Mn^2O^8K^2$..................	316,2	56,6	0,179 (K.)

V. — *Sulfates.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire.	à l'unité de poids.	
SO^4K^2	174,2	33,5	0,190 (R.)	0,198 (K.)
$SO^4K^2.SO^4H^2$	272,2	66,4	0,244 (K.)	
SO^4Na^2	142	32,4	0,229 (Sch.)	0,231 (R.)
SO^4Ca (plâtre calciné)	136	26,6	0,197 (R.)	0,185 (N.)
» (anhydrite)	136	24,2	0,178 (K.)	
$SO^4Ca.2H^2O$	172	45,7	0,273 (N.)	0,259 (K.)
SO^4Ba	233	25,7	0,113 (R.)	0,108 (K., N.)
SO^4Sr	183,6	25,5	0,143 (R.)	0,135 (K.)
SO^4Mg	120	26,6	0,222 (R.)	
$SO^4Mg.H^2O$	138	36,4	0,264 (Pp.)	
$SO^4Mg.7H^2O$	246	94,5	0,362 (K.)	0,407 (Pp.)
$SO^4K^2.SO^4Mg.6H^2O$	402,2	106,2	0,264 (K.)	
SO^4Mn	150	27,4	0,182 (Pp.)	
$SO^4Mn.3H^2O$	205	50,8	0,247 (Pp.)	
$SO^4Mn.5H^2O$	241	79,6	0,323 (K.)	0,338 (Pp.)
$SO^4Fe.7H^2O$	278	97,6	0,346 (K.)	0,356 (Pp.)
SO^4Zn	161,2	28,8	0,174 (Pp.)	
$SO^4Zn.H^2O$	179,2	36,2	0,202 (Pp.)	
$SO^4Zn.2H^2O$	197,2	44,2	0,224 (Pp.)	
$SO^4Zn.7H^2O$	247,2	96,9	0,328 à	0,347 (Pp.)
$SO^4K^2.SO^4Zn.6H^2O$	443,4	119,6	0,270 (K.)	
$SO^4Ni.6H^2O$	262,8	82,2	0,313 (K.)	
$SO^4Co.7H^2O$	280,8	96,4	0,343 (K.)	
$SO^4K^2.SO^4Ni.6H^2O$	237	107	0,245 (K.)	
SO^4Pb	303	25,7	0,087 (R.)	0,083 (K.)
SO^4Cu	159,4	28,2	0,184 (Pp.)	
$SO^4Cu.H^2O$	177,4	35,8	0,202 (Pp.)	
$SO^4Cu.2H^2O$	195,4	41,4	0,212 (Pp.)	
$SO^4Cu.5H^2O$	249,4	74,9	0,285 (K.)	0,316 (Pp.)

VI. — *Chromates.*

CrO^4K^2	194,4	55,2	0,188 (R., K.)
$Cr^2O^7K^2$	294,6	36,4	0,187 (R., K.)
CrO^4Pb	323,2	29,0	0,090 (K.)

VII. — *Aluns.*

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire.	à l'unité de poids.	
$Al^2O^3.3SO^3+SO^4K^2+24H^2O$.	949	352	0,371 (K.)	
$Cr^2O^3.3SO^3+SO^4K^2+24H^2O$.	998,6	323,6	0,324 (K.)	

VIII. — *Carbonates.*

CO^3K^2	138,2	29,1	0,216 (R.)	0,206 (K.)
CO^3Na^2	106	27,4	0,273 (R.)	0,246 (K.)
CO^3Rb^2	230,8	28,4	0,123 (K.)	
CO^3Ba	197	21	0,108 (N.)	0,110 (K.)
CO^3Sr	147,6	21,4	0,147 (R., N.)	
CO^3Ca (spath)	100	21,4	0,205 (N.) 0,206 (K.)	0,209 (R.)
» (aragonite)	»	»	0,203 (R.)	
$CO^3Ca_{\frac{1}{2}}Mg_{\frac{1}{2}}$	92	19,5	0,216 (N.) 0,206 (K.)	0,218 (R.)
$CO^3Mg_{\frac{1}{11}}Mn_{\frac{2}{11}}Fe_{\frac{8}{11}}$	112,8	18,6	0,166 (K.)	
$CO^3Mg_{\frac{7}{9}}Fe_{\frac{2}{9}}$	91	20,6	0,227 (K.)	
CO^3Fe	116	21,7	0,182 (N.)	0,193 (R.)
CO^3Pb	267	21,7	0,0814 (N.)	0,791 (K.)
$CO^4Cu^2.H^2O$ (malachite)	220	38,2	0,173 (Oeberg)	

IX. — *Silicates.*

SiO^3Ca (wollastonite)	232	41,4	0,178 (K.)	
$SiO^3\frac{1}{2}Ca\frac{1}{2}Mg$ (diopside)	216	20,3	0,191 (N.)	0,186 (K.)
$SiO^3Mg_{\frac{9}{11}}Fe_{\frac{2}{11}}$ (olivine, cryso-lithe)	291	55,2	0,189 (K.)	
$Si^6O^{16}K^2Al^2$ (orthoclase, feld-spath)	1114	212,3	0,191 (N.)	0,183 (K.)
$Si^6O^{16}Na^2Al^2$ (albite)	1049,6	202,6	0,196 (N.)	0,190 (K.)
$SiO^3Cu, 2H^2O$ (dioptase)	251,4	45,6	0,182 (K.)	

X. — *Borates.*

$B^2O^4K^2$	164	33,6	0,205 (R.)
$B^2O^4Na^2$	131,8	33,8	0,257 (R.)
B^2O^4Pb	192,8	26,4	0,0905 (R.)
$B^4O^7K^2$	233,8	51,4	0,220 (R.)

Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	
$B^4O^7Na^2$	201,6	47,9	0,238 (R.)	0,229 (K.)
B^4O^7Pb	292,8	41,4	0,114 (R.)	
$B^4O^7Na.10H^2O$ (borax)	381,6	136,8 [1]	0,385 (K.)	

XI. — *Molybdates.*

MoO^4Pb	367	30,4	0,083 (K.)

XII. — *Tungstates.*

$WO^4Fe_{\frac{2}{5}}Mn_{\frac{3}{5}}$ (wolfram)	353,4	25,9	0,098 (R.)	0,093 (K.)
WO^4K^2	288	27,8	0,097 (K.)	

XIII. — *Hyposulfites.*

$S^2O^3K^2$	190,2	37,4	0,197 (Pp.)
$S^2O^3Na^2$	158	34,8	0,221 (Pp.)
$S^2O^3Na^2.5H^2O$	248	110,8	0,415 (Trentinaglia)
» fondu	»	141	0,569 (Id.)
S^2O^3Ba	249	40,6	0,163 (Pp.)
S^2O^3Pb	319	31,4	0,092 (Pp.)

XIV. — *Phosphates et arséniates.*

PO^3Na fondu	102	22,1	0,217 (K.)
AsO^3K »	162,1	25,3	0,156 (R.)
P^2O^6Ca »	198	39,4	0,199 (R.)
$P^2O^7K^4$ »	330,4	63	0,191 (R.)
$P^2O^7Na^4$ »	266	60,6	0,228 (R.)
$P^2O^7Pb^2$ »	588	48,2	0,082 (R.)
PO^8Ag^3	419	37,5	0,090 (K.)
$P^2O^8Pb^3$	911	64,6	0,080 (R.)
$As^2O^8Pb^3$	899	65,4	0,073 (R.)
PO^4KH^2	136,1	28,3	0,208 (K.)
AsO^4KH^2	180,1	31,5	0,175 (K.)
$PO^4Na^2H.12H^2O$	358	292,2	0,408 (P.)

XV. — *Sels ammoniacaux.*

$HCl.AzH^3$	53,5	20,0	0,373 (K.)	0,391 (N.)
$AzO^3H.AzH^3$	80	36,4	0,455 (K.)	0,429 (Toll.)
$SO^4H^2.2AzH^3$	132	46,2	0,35 (K.)	

[1] Calculé : 137,2, d'après la somme des chaleurs spécifiques du sel anhydre et de l'eau.

Voici un dernier Tableau, relatif aux composés organiques solides.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DE DIVERS COMPOSÉS ORGANIQUES SOLIDES.

	Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.
Naphtaline	$C^{10}H^8$	128	39,6	0,310 (Al.)
Nitronaphtaline	$C^{10}H^7AzO^2$	173	45,7	0,264 (Battelli.)
Thymol	$C^{10}H^{14}O$	150	46,6	0,311 à 0° (Barus)
			69,3	0,462 à 50°
Thymol fondu	»	»	85,0	0,5665 à 50°
Chlorure d'éthylène perchloré	C^2Cl^6	237	42,2	0,178 (K.)
Éther méthyloxalique	$(CH^3)^2C^2O^4$	74	24,7	0,334 (de Heen.)
Mannite	$C^6H^{14}O^6$	182	59,1	0,324 (K.)
Sucre de canne	$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	102,9	0,301 (K.)
Formiate de soude	$CHNaO^2$	68	21,2	0,312 (Pagliani.)
Formiate de chaux	$(CHO^2)^2Ca$	130	32,2	0,248 (Id.)
Formiate de baryte	$(CHO^2)^2Ba$	227	32,4	0,143 (K.)
Acétate de potasse	$C^2H^3KO^2$	98,1	28,4	0,290 (10° à 30°. de Heen.)
Acétate de soude	$C^2H^3NaO^2$	82	28,7	0,350 (Pagliani.)
	$C^2H^3NaO^2.3H^2O$	136	»	0,845 (Id.)
Acétate de zinc	$(C^2H^3O^2)^2Zn.3H^2O$	237	»	0,270 (de Heen.)
Oxalate de potasse	$C^2K^2O^4.H^2O$	184,2	43,5	0,236 (K.)
Quadroxalate	$C^2KHO^4.C^2H^2O^4.2H^2O$	254,1	71,9	0,283 (K.)

	Formules.	Poids moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité moléculaire.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.
Acide succinique	$C^4H^6O^4$	118	36,9	0,313 (K.)
Malate acide de chaux	$C^4H^5CaO^5.4H^2O$	225	76,0	0,338 (K.)
Acide tartrique	$C^4H^6O^6$	150	43,2	0,288 (K.)
Acide racémique	$C^4H^6O^6.H^2O$	168	53,6	0,319 (K.)
Tartrate acide de potasse	$C^4H^5KO^6$	188,1	48,3	0,257 (K.)
Sel de Seignette	$C^4H^4KNaO^6.4H^2O$	282,1	92,5	0,328 (K.)
Mellite	$C^{12}Al^2O^{12}.18H^2O$	279,4	»	0,332 (Bartoli et Stracc.)
Naphtylamine	$C^{10}H^9Az$	143	45,5	0,318 (10° à 15°. Battelli.)
			54,2	0,379 (30° à 33°. Id.)
Diphénylamine	$C^{12}H^{11}Az$	169	55,4	0,328 (15° à 20°. Id.)
			69,3	0,416 (40° à 45°. Id.)
Toluidine (para)	C^7H^9Az	107	39,7	0,371 (10° à 15°. Id.)
Cyanure de mercure	C^2Az^2Hg	252	25,2	0,100 (K.)
Cyanure de zinc et de potassium	$C^2Az^2K^2.C^2Az^2Zn$	247,4	59,6	0,241 (K.)
Cyanoferrure de potassium	$C^6Az^6FeK^4$	422,4	118,1	0,280 (K.)
Cyanoferride	$C^6Az^6FeK^3$	329,3	76,7	0,233 (K.)
Hydrate de chloral	$C^2HCl^3O.H^2O$	165,5	34,1	0,206 (B.)
Paraffine	»	»	»	0,377 (—20° à +3°. Weber.)
				0,562 (10° à 15°. Battelli.)
				0,622 (35° à 40°. Id.)
Caoutchouc	»	»	»	0,481 (Gee. et Terry)
Caoutchouc vulcanisé	»	»		0,331 (Mayer)

Nous avons vu plus haut que la chaleur spécifique moléculaire d'un composé binaire, tel qu'un alliage, un sulfure, un bromure, un iodure, est voisine de la somme de celle de ses composants solides. Elle serait à peu près égale au produit du nombre des unités atomiques qui constituent le composé, multiplié par la valeur constante 6,4, soit $C = 6{,}4 \times n$, si l'on adoptait par convention les poids atomiques déterminés d'après la loi de Dulong et Petit relative aux éléments solides.

Nous avons vu cependant (p. 126-128) que cette relation, vraie d'une manière approchée pour les composés précédents et même pour les chlorures, cesse complètement d'être applicable aux oxydes. Pour que les chaleurs spécifiques des oxydes fussent voisines de la somme théorique de celles de leurs éléments, il faudrait supposer la chaleur spécifique de l'oxygène solide voisine de la valeur 4,0, pour le poids atomique $O = 16$.

Kopp a calculé de la même manière, d'après les chaleurs spécifiques connues des composés solides, les valeurs moyennes théoriques qu'il faudrait admettre, si l'on voulait représenter les chaleurs spécifiques de tous les corps composés par la somme de celles de leurs éléments. Il a ainsi obtenu les valeurs suivantes ([1]), ces valeurs étant rapportées aux poids atomiques :

6,4 pour K, Li, Na, Rb, Tl, Ag, As, Bi, Sb, Br, I, Cl;
5,4 pour P;
5,0 pour F;
3,8 pour Si = 28;
6,4 pour Al, Au^2, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ir, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, R, Sn, Sr, Ti, Mo, W, Zn, Se, Te, Az^2;
2,7 pour S et B = 11;
2,3 pour H;
4,0 pour O;
1,8 pour C.

La diversité de ces nombres, qui sont eux-mêmes des moyennes, montre qu'il n'est pas possible de représenter d'une manière rigoureuse la chaleur spécifique d'un corps composé, en se bornant à faire la somme du nombre d'atomes qui le forment et en multipliant cette somme par un nombre constant, quel qu'il soit. En

([1]) *Jahresb. der Chemie von Will für* 1864, p. 43.

effet, ce nombre prétendu constant, qui représenterait la chaleur spécifique de l'atome des divers éléments dans leurs combinaisons, varie en réalité depuis 6,4 (K, I, etc.) jusqu'à 4,0(O), 3,2(Az), 2,3(H) et même 1,8(C), c'est-à-dire du simple au triple et presque au quadruple. Les nombres relatifs à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'azote sont surtout remarquables.

Si l'on compare ces chiffres avec la demi-chaleur spécifique moléculaire des gaz simples, tels que l'hydrogène, à volume constant (2,4), on trouve que la valeur numérique est sensiblement la même pour l'hydrogène libre ou combiné. Mais la chaleur spécifique de l'azote combiné l'emporterait de près de moitié sur celle du gaz libre. Avec l'oxygène, l'écart va presque du simple au double. Enfin les chaleurs spécifiques atomiques du potassium et des corps du même groupe présentent dans leurs composés, aussi bien que dans l'état libre, des valeurs presque triples du nombre relatif aux gaz simples : circonstance sur laquelle j'ai déjà appelé l'attention (p. 120), et qui montre combien est fragile la base fournie par l'état solide à la comparaison spéculative des chaleurs spécifiques et des poids atomiques.

Quoi qu'il en soit d'une telle comparaison, il est incontestable que la chaleur spécifique d'un corps composé, pris sous son poids équivalent, va en croissant avec le nombre des atomes qui le constituent, et qu'elle surpasse en général la chaleur spécifique des éléments, rapportés aussi à leurs poids atomiques.

Observons en outre que les valeurs obtenues par expérience, pour les chaleurs spécifiques moléculaires des corps composés, peuvent être représentées d'une manière approchée par la somme des valeurs empiriques qui précèdent ; circonstance qui rend celles-ci d'un emploi commode dans la pratique, pour une première évaluation.

Signalons maintenant certaines lois plus précises, mais qui peuvent être rattachées, en principe, à la même relation générale.

1° Neumann a reconnu que *la chaleur spécifique moléculaire des composés isomorphes, ou, plus généralement, de même constitution, est à peu près la même.*

2° On arrive encore à cette autre conséquence, confirmée par l'expérience : *la chaleur spécifique moléculaire d'un sel double est à peu près la somme des chaleurs spécifiques des sels composants.*

3° De même : *la chaleur spécifique moléculaire d'un hydrate est sensiblement la somme de celles des corps anhydres et de l'eau*

solide. Les observations vérifient avec assez d'exactitude cette loi, due à Person.

4° Plus généralement, *dans toute décomposition ou transformation chimique, où le nombre et la nature des éléments ne changent pas, la chaleur spécifique du système supposé solide demeure sensiblement constante* (*voir* p. 17 et 20). Cette relation est propre aux systèmes solides et aux systèmes gazeux; tandis que les systèmes liquides ne la manifestent que d'une façon beaucoup plus imparfaite. Elle est d'une grande importance dans les applications et spécialement au point de vue du calcul de l'entropie, dont elle tend à faire disparaître les variations (*voir* p. 25).

Septième section. — CHALEURS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS.

§ 1. — Dissolutions gazeuses.

On doit envisager les dissolutions des gaz dans l'eau, puis les mélanges de deux liquides, enfin les dissolutions des sels et autres corps solides dans l'eau.

Parmi les dissolutions gazeuses, il convient de distinguer celles dont le gaz peut être entièrement séparé à froid par l'action du vide, et celles qui constituent des composés stables résistant au vide. Comme type des premières, nous prendrons les dissolutions de gaz ammoniac; comme type des secondes, les dissolutions de gaz chlorhydrique.

La dissolution qui renferme $AzH^3 + nH^2O^2$ a pour chaleur moléculaire $18n + 15$, d'après les données de M. Thomsen.

Le nombre 15, qui représente l'excès de la chaleur moléculaire des dissolutions ammoniacales sur celle de l'eau qui concourt à les former, représente, si l'on veut, la chaleur moléculaire de l'ammoniaque dissoute. Ce nombre s'élève presque au double de la chaleur moléculaire du gaz ammoniac à la température ordinaire, soit 8,6 : relation analogue à celle qui existe souvent entre la chaleur moléculaire d'un gaz et celle du liquide qu'il fournit (*voir* p. 107 et 108). Il résulte de ces relations que la chaleur dégagée dans l'acte de la dissolution du gaz ammoniac décroît avec la température. D'après la relation connue, cette variation est exprimée

par

$$U - V = (18n + 8,6 - 18n - 15)(T - t) = 6^{cal},4(T - t);$$

soit

$$-0^{Cal},640 \text{ entre } 0^\circ \text{ et } 100^\circ.$$

Il s'agit ici d'une dissolution entièrement dissociable par le vide, ou par la chaleur.

Les dissolutions non dissociables par l'évaporation à froid, telles que la solution étendue du gaz chlorhydrique, offrent des relations bien différentes. Ainsi, les dissolutions renfermant $HCl + nH^2O$ ont, vers 20°, d'après Marignac et Hammerl, une chaleur moléculaire exprimée par la fonction empirique que voici :

$$C = 18n - 28,39 + \frac{151,3}{n} - \frac{242,1}{n^2}.$$

Cette relation ne s'applique que pour les valeurs de $n > 10$; c'est-à-dire au delà du terme de concentration où les liqueurs renferment encore une certaine dose d'hydracide anhydre, susceptible d'être dégagé par l'action du vide.

Les liqueurs saturées ou très concentrées participent des propriétés des solutions dissociables, jusqu'au degré où la tension de l'hydracide devient sensible (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 151). Mais l'étude de leur chaleur spécifique est rendue fort difficile par les phénomènes mêmes de dissociation.

Restreignons-nous donc aux liqueurs étendues, lesquelles renferment de véritables hydrates définis. La chaleur moléculaire de ces liqueurs, loin d'être supérieure à la somme de celles de l'eau et du gaz dissous, comme pour l'ammoniaque, est au contraire moindre que ladite somme : pour $HCl + 100H^2O$ par exemple, l'écart s'élève à 28; quantité considérable, car elle est sextuple environ de la valeur même de la chaleur moléculaire du gaz (4,8).

On voit par là que la formation des hydrates stables dans une dissolution a pour effet de diminuer la chaleur moléculaire du système : relation qui se retrouve dans l'étude des sels minéraux dissous.

Il résulte encore de ces rapports que la chaleur dégagée par la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau croît avec la température; soit de $35^{cal},1$ par degré : ce qui fait une variation totale de $+ 3500^{cal}$, entre 0° et 100°, pour les liqueurs très étendues.

§ 2. — Mélanges de deux liquides.

Signalons les résultats généraux obtenus par l'étude des chaleurs spécifiques des liqueurs mélangées.

1. La chaleur spécifique du mélange peut être égale à la somme de ses composants; ce qui arrive pour le brome et le sulfure de carbone ($Br + CS^2$), d'après Marignac [1], ainsi que pour divers mélanges d'iode et de sulfure de carbone (en prenant dans le calcul la chaleur spécifique de l'iode liquide, soit 13,7 pour $I = 127^{gr}$).

D'après Schüller, la même relation s'observe pour les mélanges du sulfure de carbone et du chloroforme en diverses proportions, aussi bien que pour les mélanges de la benzine avec le sulfure de carbone ou avec le chloroforme : résultats d'autant plus remarquables, que le mélange du sulfure de carbone et du chloroforme donne lieu, d'après Buignet et Bussy, à un refroidissement (soit $-5°,1$ pour $1\frac{3}{4} CS^2 + CHCl^3$ à 17°).

2. La chaleur spécifique des liqueurs obtenues par le mélange d'une solution saline concentrée avec une plus grande quantité d'eau est généralement moindre que la somme de celles des composants; en outre, elle varie avec les proportions relatives. Il en est de même pour les dissolutions sulfocarboniques de soufre et de phosphore (Marignac) : leur chaleur moléculaire étant voisine de la somme de celles du dissolvant et du corps dissous (supposé liquide) pour les liqueurs concentrées; tandis qu'elle est inférieure à la somme de celles du dissolvant et du corps dissous, même supposé solide, pour les liqueurs plus étendues.

3. Au contraire, les mélanges que l'alcool forme, soit avec la benzine, soit avec le sulfure de carbone, et surtout avec l'eau, possèdent des chaleurs spécifiques supérieures à la somme relative aux corps isolés.

Les dissolutions aqueuses étendues d'hydrate de chloral donnent lieu à une remarque semblable, d'après mes observations. En effet, la chaleur spécifique moléculaire des dissolutions étendues, telles que $C^2HCl^3O.H^2O + 700H^2O$, surpasse de 124 unités celle de l'eau qui les forme; tandis que la chaleur moléculaire moyenne de

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXII, p. 409.

l'hydrate de chloral liquide est égale à 77,8 seulement, et la chaleur élémentaire même de ce corps voisine de 60, près du point de fusion.

Le Tableau suivant renferme les nombres relatifs à l'alcool.

Mélanges d'alcool et d'eau.

Proportion d'alcool en poids sur 100 parties du mélange.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids, d'après Schuller.	Dupré et Page.	Winkelmann.	Somme de chaleur spécifique (1) des composants.
15	1,039	1,040	1,039	0,942
20	1,0456	1,044	1,047	0,923
25	1,042	1,035	1,045	0,916
35	1,0075	0,997	1,0105	0,864
50	0,9095	0,906	0,924	0,806
75	0,770	0,751	0,772	0,71
4	0,711	0,693	0,713	0,676

Je ne citerai pas d'autres exemples relatifs à des liquides neutres, ce sujet étant de peu d'importance au point de vue du présent Ouvrage; mais je vais donner les nombres relatifs à quelques liqueurs acides, lesquels interviennent dans l'étude thermique d'une multitude de réactions.

Mélanges d'eau et d'acide azotique, vers 15°.

Formule du mélange.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.	Chaleur moléculaire du mélange.	Excès de la somme des chaleurs moléculaires des composants.	Auteurs.
AzO^3H	0,445	28,0		(Hess.)
» $+\frac{1}{2}H^2O$	0,510	36,7	+ 0,3	(Id.)
» $+\frac{5}{2}H^2O$	0,655	70,8	+ 2,2	(Mar.)

(1) Calculée par Schuller.

Formule du mélange.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.	Chaleur moléculaire du mélange.	Excès de la somme des chaleurs moléculaires des composants.	Auteurs.
$AzO^5,HO + 5H^2O$	0,721	110,3	+ 7,7	(Id.)
$+ 10H^2O$	0,768	186,6	+ 21,4	(T.)
$+ 12,5\,H^2O$ ...	0,804	231,6	+ 21,4	(Mar.)
$+ 20H^2O$	0,849	359,1	+ 28,9	(T.)
	0,844	357	+ 25	(B.)
$+ 25H^2O$	0,875	449	+ 29	(Mar.)
$+ 40H^2O$	0,912	714	+ 31,1	(B.)
$+ 50H^2O$	0,930	896	+ 32	(T.)
	0,927	893	+ 35	(Mar.)
$+ 80H^2O$	0,953	1433	+ 35,2	(B.)
$+ 100H^2O$	0,963	1794	+ 34	(T.)
	0,962	1792	+ 36,2	(Mar.)

Pour des liqueurs très étendues, on aurait environ :

$$C = 18n - 35.$$

De 0° à 100°, la chaleur dégagée par la dissolution croîtra donc de $+ 63^{cal}(T - t) = + 6^{Cal},3$.

Voici les chaleurs spécifiques des dissolutions d'acide sulfurique.

Mélanges d'eau et d'acide sulfurique (¹).

Formule de l'acide.		Chaleur spécifique vers 18°. Pour l'unité de poids.	Pour le poids moléculaire.	Excès de la chaleur spécifique moléculaire sur celle de l'eau qui entre dans la liqueur.
SO^4H^2	= 98^{gr} ...	0,3315	32,3	0
			$31,2 + 0,07t$	
$SO^4H^2.\frac{1}{2}H^2O$	= 107 ...	0,385	41,2	$+16,1 \times 2$
$SO^4H^2.1H^2O$	= 116 ...	8,435	50,5	$+16,25 \times 2$

(¹) D'après les données de MM. Marignac, Thomsen, Pfaundler.



Formule de l'acide.	Chaleur spécifique vers 18°. Pour l'unité de poids.	Pour le poids moléculaire.	Excès de la chaleur spécifique moléculaire sur celle de l'eau qui entre dans la liqueur.
$SO^4H^2 . 1\frac{1}{2}H^2O$ = 125 ...	0,459	57,4	+ 15,2 × 2
$SO^4H^2 . 2H^2O$ = 134 ...	0,471	63,1	+ 13,5 × 2
$SO^4H^2 . 4H^2O$ = 170 ...	0,548	92,7	+ 10,35 × 2
$SO^4H^2 . 5H^2O$ = 188 ...	0,5764	108,4	+ 9,2 × 2
$SO^4H^2 . 9H^2O$ = 260 ...	0,700	188,2	+ 10,0 × 2
$SO^4H^2 . 10H^2O$ = 278 ...	0,7214	200,5	+ 10,25 × 2
$SO^4H^2 . 15H^2O$ = 368 ...	0,792	291,4	+ 10,7 × 2
$SO^4H^2 . 19H^2O$ = 380 ...	0,821	360,8	+ 9 × 2
$SO^4H^2 . 25H^2O$ = 548 ...	0,854	268	+ 9 × 2
$SO^4H^2 . 50H^2O$ = 998 ...	0,9155	914	+ 7 × 2
$SO^4H^2 . 100H^2O$ = 1898 ...	0,9545	1812	+ 6 × 2
$SO^4H^2 . 200H^2O$ = 3698 ..	0,975	3604	+ 2 × 2
$SO^4H^2 . 400H^2O$ = 7209 ..	0,988	7209	+ 4,5 × 2

Les chaleurs spécifiques moléculaires de ces mélanges peuvent être représentées par deux formules empiriques, savoir :

$$C = 32,5 + 15,2n$$

applicable à un acide de la formule

$$SO^4H^2 + nH^2O, \text{ depuis } n = 0 \text{ jusqu'à } n = 5,$$

et

$$C = 16,0 + 18,3n, \text{ applicable depuis } n = 5 \text{ et au-dessus.}$$

Pour des liqueurs très étendues, la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique concentré dans l'eau augmente, de t à T, environ de $24^{cal}(T - t)$, soit : $+ 2^{Cal},4$ entre 0° et 100°.

§ 3. — Dissolution d'un corps solide dans l'eau.

Nous étudierons successivement les chaleurs spécifiques des dissolutions aqueuses formées par les alcalis proprement dits, par les acides, enfin par les sels minéraux et organiques.

Soient d'abord les dissolutions alcalines.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS ALCALINES (T).

Dissolutions de potasse. $KHO + nH^2O$	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	Chaleur spécifique moléculaire.	
$n =$ 30	0,876	522	ou $18n - 18$
$n =$ 50	0,916	876	$18n - 24$
100	0,954	1770	$- 30$
200	0,975	3565	$- 35$

M. Hammerl a donné pour les dissolutions de potasse la formule générale, applicable même aux liqueurs concentrées :

$$C = 18n - 28,08 + \frac{421,11}{n} - \frac{1027,74}{n^2}.$$

Dissolutions de soude. $NaHO + nH^2O$			
$n = 7\frac{1}{2}$	0,847	148,2	ou $18n + 13,2$
15	0,878	272,2	$- 2,2$
30	0,919	533	$- 7$
50	0,942	885	$- 15$
100	0,968	1781	$- 19$
200	0,983	3578	$- 22$

M. Hammerl a donné pour les dissolutions de soude la formule générale, applicable même aux liqueurs concentrées :

$$C = 18n - 0,43 + \frac{159,85}{n} - \frac{235,77}{n^2}.$$

Entre 0° et 100°, la chaleur de dissolution variera de $+4^{Cal},3$ environ, pour des solutions très étendues de potasse; pour les solutions étendues de soude, de $+3^{Cal},2$.

Voici les chaleurs spécifiques des dissolutions acides.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS D'ACIDES.

I. — *Acide chromique* (Mar.).

Composition de la liqueur.	Chaleur spécifique ordinaire.	Chaleur spécifique pour le poids moléculaire C.	C — 9*n*.
$CrO^3 + 11H^2O$	0,696	103,9 × 2	+4,9 × 2
$CrO^3 + 26H^2O$	0,825	234,5 × 2	+0,5 × 2
$CrO^3 + 51H^2O$	0,896	456,5 × 2	—2,5 × 2
$CrO^3 + 101H^2O$	0,942	903,5 × 2	—5,5 × 2
$CrO^3 + 201H^2O$	0,979	180,3 × 2	—6 × 2

II. — *Acide acétique* (Mar.).

Composition de la liqueur.	Chaleur spécifique ordinaire.	Chaleur spécifique pour le poids moléculaire C.	C — 9*n*.
$C^2H^4O^2$ liquide.	0,493	29,6	+29,6
$C^2H^4O^2 + 2,5H^2O$	0,732	76,8	+31,8
$C^2H^4O^2 + 5H^2O$	0,822	123,3	+33,3
$C^2H^4O^2 + 12,5H^2O$	0,916	261	+36
$C^2H^4O^2 + 25H^2O$	0,957	488	+38
$C^2H^4O^2 + 50H^2O$	0,977	937,5	+37,5
$C^2H^4O^2 + 100H^2O$	0,987	1836,5	+36,5

III. — *Acide oxalique* (Mar.).

$C^2H^2O^4 + 50H^2O$	0,942	933	33
$C^2H^2O^4 + 100H^2O$	0,965	1824	24
$C^2H^2O^4 + 200H^2O$	0,981	3621	21

IV. — *Acide tartrique* (T.).

$C^4H^6O^6 + 10H^2O$	0,745	246	+66
$C^4H^6O^6 + 25H^2O$	0,856	513	+63
$C^4H^6O^6 + 50H^2O$	0,911	957	+57
$C^4H^6O^6 + 100H^2O$	0,952	1856	+56
$C^4H^6O^6 + 200H^2O$	0,975	3656	+54

4. Les chaleurs spécifiques des dissolutions de sucre de canne pour la composition

$$C^{12}H^{22}O^{11} + nH^2O$$

sont exprimées, d'après Marignac, par la formule

$$C = 18n + 147.$$

5. Observons que la valeur 147 surpasse la chaleur moléculaire du sucre solide (103). La même remarque s'applique aussi aux solutions d'acide acétique (+26 environ) et aux solutions d'acide tartrique (+43,2). Je suis arrivé encore à la même conclusion pour les solutions d'hydrate de chloral. Il résulte de cette relation, applicable à un grand nombre de composés organiques, que la chaleur dégagée par la dissolution de tous ces corps diminue, à mesure que la température s'élève. C'est le contraire pour les acides sulfurique, chromique et oxàlique.

6. Les composés organiques que je viens de signaler donnent lieu à une remarque spéciale, sous ce rapport. En effet, plusieurs d'entre eux sont faciles à obtenir sous la forme liquide, dès la température ordinaire, ou au voisinage. Or la chaleur spécifique de leur dissolution aqueuse étendue surpasse même la somme des chaleurs spécifiques moléculaires de ses composants liquides. Il en est ainsi dans le cas de l'acide acétique et dans célui de l'hydrate de chloral; précisément comme pour les solutions aqueuses d'alcool (*voir* p. 140). La dissolution de semblables corps ne saurait donc être assimilée à un simple mélange de l'eau liquide avec l'autre composant, simplement liquéfié.

7. Entre les nombreuses expériences faites sur les chaleurs spécifiques des solutions salines, je choisirai celles de Marignac, qui me paraissent offrir le plus de précision (*Arch. des Sc. de la Bibl. de Genève* pour 1876), et je vais les reproduire ([1]).

([1]) On remarquera que, dans ces Tableaux, les poids moléculaires sont parfois doublés, sauf pour les phosphates et les arséniates. Je n'ai pas cru devoir changer ce détail, pour les chlorures par exemple, afin d'éviter les erreurs qui auraient pu résulter de la nécessité de remanier les chiffres.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLUTIONS SALINES : CHLORURES ET CORPS ANALOGUES.

Chlorures, bromures, iodures (¹).

Formules.		Chaleurs spécifiques. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Tempér.
H^2Cl^2	72,9	0,8787	0,9336	0,9650	855	1749	3544	20°-24°
K^2Cl^2	149,2	0,8312	0,9032	0,9483	872	1760	3555	17-22
		0,8344	0,9055	0,9490	876	1765	3558	20-51
K^2Br^2	238,2	0,7691	0,8643	0,9250	875	1762	3550	20-51
K^2I^2	332	0,7153	0,8301	0,9063	881	1770	3563	20-51
Na^2Cl^2	117	0,8760	0,9280	0,9596	891	1779	3566	16-20
		0,8779	0,9304	0,9623	893	1783	3577	22-52
Na^2Br^2	206	0,8092	0,8864	0,9388	895	1778	3573	20-52
Na^2I^2	300	0,7490	0,8499	0,9174	899	1785	3578	20-51
$Az^2H^8Cl^2$	106,9	0,8870	0,9382	0,9670	891	1789	3585	20-52
$CaCl^2$	110,9	0,8510	0,9154	0,9554	860	1749	3546	20-25
		0,8510	0,9174	0,9550	860	1753	3544	21-51
$SrCl^2$	158,4	0,8143	0,8942	0,9430	862	1751	4544	21 26
		0,8165	0,8950	0,9424	864	1735	3542	19-51
$BaCl^2$	208	0,7799	0,8751	0,9319	864	1757	3549	22-27
		0,7805	0,8762	0,9325	865	1759	3551	21-52
$MgCl^2$	95,4	0,8607	0,9245	0,9581	857	1752	3540	18-23
		0,8665	0,9235	0,9594	862	1750	3545	22-52
$MnCl^2$	125,9	0,8510	0,9154	0,9526	873	1763	3549	19-52
$NiCl^2$	130	0,8310	0,9017	0,9421	856	1740	3525	24-55
$CuCl^2$	134,2	0,8642	0,9200	0,9563	894	1778	3571	19-51
$ZnCl^2$	136,3	0,8842	0,9330	0,9590	916	1807	3583	19-51

(¹)

Formules.		Chaleurs spécifiques. 10 H^2O.	15 H^2O.	25 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 10 H^2O.	15 H^2O.	25 H^2O.	Tempér.
$Az^2H^8Cl^2$	106,9	»	»	0,8134	»	»	453	20°-52°
$CaCl^2$	110,9	0,6176	0,6741	0,7538	179,6	256,7	422,8	21-51
$MgCl^2$	95,4	»	0,6824	0,7716	»	249,4	421	22-52
$NiCl^2$	130	»	»	0,7351	»	»	426,4	24-55
$CuCl^2$	134,2	0,6241	»	0,7790	196,1	»	455	19-51
$ZnCl^2$	136,3	0,6212	0,7042	0,7960	196,5	286,1	466,7	19-51

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLUTIONS SALINES : AZOTATES.

Azotates (1).

Formules.		Chaleurs spécifiques. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Tempér.
$H^2O.Az^2O^5$	126	0,8752	0,9273	0,9618	898	1786	3584	21°-52°
$K^2O.Az^2O^5$....	202,4	0,8320	0,9005	0,9430	917	1803	3586	18-23
		0,8335	0,9028	0,9475	919	1808	3603	22-52
$Na^2O.Az^2O^5$ ...	170,2	0,8692	0,9220	0,9545	930	1816	3599	18-23
		0,8712	0,9220	0,9576	932	1816	3610	22-52
$Az^2H^8O.Az^2O^5$.	150	8,8797	0,9293	0,9610	932	1821	3614	20-52
$Ag^2O.Az^2O^5$ ...	340	0,7505	0,8491	0,9131	931	1817	3598	25-52
$CaO.Az^2O^5$	164	0,8471	0,9116	0,9511	901	1790	3580	20-25
		0,8463	0,9110	0,9510	900	1789	3580	21-51
$SrO.Az^2O^5$	211,5	»	0,8903	0,9400	»	1791	3583	21-26
		0,8169	0,8905	0,9392	908	1791	3580	19-51
$BaO.Az^2O^5$	261	»	»	0,9304	»	»	3592	21-26
		»	»	0,9294	»	»	3588	19-41
$PbO.Az^2O^5$	331	0,7507	0,8510	0,9162	924	1813	3602	21-26
		0,7500	0,8507	0,9173	923	1813	3606	18-51
$MgO.Az^2O^5$....	148,6	0,8501	0,9133	0,9546	891	1780	3578	17 22
		0,8517	0,9145	0,9537	893	1782	3575	21-52
$MnO.Az^2O^5$....	179	0,8320	0,9027	0,9473	898	1786	3580	19-51
$NiO.Az^2O^5$.....	183	0,8228	0,8949	0,9409	891	1772	3559	24-55
$CuO.Az^2O^5$	187,3	0,8256	0,8992	0,9475	898	1788	3588	18-50
$ZnO.Az^2O^5$	189,4	0,8234	0,8990	0,9461	897	1789	3585	20-52

(1)

Formules.		Chaleurs spécifiques. 10 H^2O.	15 H^2O.	25 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 10 H^2O.	15 H^2O.	25 H^2O.	Tempér.
$H^2O.Az^2O^5$.......	126	0,7212	»	0,8043	220,7	»	463,3	21°-52°
$Na^2O.Az^2O^5$......	170,2	»	0,7299	0,7946	»	321	492,6	22-52
$Az^2H^8O.Az^2O^5$....	160	0,6949	0,7437	0,8090	236	319,8	493,5	20-52
$CaO.Az^2O^5$.......	164	0,6255	0,6856	0,7597	215,2	297,5	466,5	21-51
$MgO.Az^2O^5$... ...	148,6	»	0,6777	0,7568	»	283,7	453	21-52
$NiO.Hz^2O^5$.......	183	»	»	0,7171	»	»	454	24-55
$ZnO.Az^2O^5$.......	189,4	0,5906	0,6410	0,7176	218,2	294,5	459	20-52

$Az^2H^8O.Az^2O^5 + 5H^2O$: chaleur spécifique 0,6102; chaleur moléculaire 152,5.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLUTIONS SALINES : SULFATES.

Sulfates (1).

Formules.		Chaleurs spécifiques. 50 H²O.	100 H²O.	200 H²O.	Chaleurs moléculaires. 50 H²O.	100 H²O.	200 H²O.	Tempér.
$H^2O.S^2O^6$	98	0,9155	0,9545	0,9747	914	1812	3604	16°-20°
$K^2O.S^2O^6$	174,2	»	0,8965	0,9434	»	1770	3560	18-23
		»	0,9020	0,9463	»	1781	3571	19-52
$Na^2O.S^2O^6$	142	0,8753	0,9250	0,9576	912	1796	3583	19-24
		0,8784	0,9270	0,9596	915	1800	3591	21-52
$Az^2H^8O.S^2O^6$	132	0,8789	0,9330	0,9633	907	1802	3595	19-51
$MgO.S^2O^6$	120,5	0,8654	0,9225	0,9547	883	1772	3552	19-24
		0,8690	0,9230	0,9550	887	1773	3553	22-52
$MnO.S^2O^6$	151	0,8440	0,9125	0,9529	887	1780	3574	19-51
$NiO.S^2O^6$	155	0,8371	0,9102	0,9510	883	1779	3571	25-56
$CuO.S^2O^6$	159,3	0,8411	0,9084	0,9503	891	1780	3572	18-23
		0,5520	0,9148	0,9528	902	1792	3582	22-53
$ZnO.S^2O^6$	161,4	0,8420	0,9106	0,9523	894	1786	3582	20-52
$BeO.S^2O^6$	105,3	0,9009	0,9457	9,9703	906	1802	3595	21-52
$Al^{\frac{2}{3}}O.S^2O^6$	114,3	0,9041	0,9465	0,9722	917	1812	3611	21-53

(1)

Formules.		Chaleurs spécifiques. 15 H²O.	25 H²O.	Chaleurs moléculaires. 15 H²O.	25 H²O.	Tempér.
$Na^2O.S^2O^6$	142	»	0,8191	»	485	21°-52°
$Az^2H^8O.S^2O^6$	132	0,7385	0,8030	297	467,3	19-51
$GlO.S^2O^6$	105,3	»	0,8285	»	460	21-52
$Al^{\frac{2}{3}}O.S^2O^6$	114,3	»	0,8400	»	474	21-53

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLUTIONS SALINES : SELS DIVERS.

Chromates (1).

Formules.		Chaleurs spécifiques. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Tempér.
$H^2O.Cr^2O^6$....	118,5	0,8962	0,9419	0,9698	913	1807	3606	21°-53°
$K^2O.Cr^2O^6$....	194,8	0,8105	0,8896	0,9407	887	1775	3570	20-51
$Na^2O.Cr^2O^6$...	162,6	0,8560	0,9134	0,9511	909	1793	3579	21-52
$Az^2H^8O.Cr^2O^6$.	152,5	0,8767	0,9304	0,9630	923	1817	3613	22-53

Carbonates.

Formules.		50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Tempér.
CO^3K^2........	138,3	0,8458	0,9104	0,9513	878	1765	3556	22-27
		0,8509	0,9157	0,9543	884	1775	3567	21-52
CO^3Na^2.......	106,1	0,9037	0,9409	0,9675	909	1793	3585	21-26
		0,9072	0,9435	0,9695	913	1798	3593	21-52

Phosphates, arséniates, pyrophosphates, métaphosphates.

Formules.		50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Tempér.
PO^4NaH^2......	120	0,9070	0,9499	0,9704	925	1823	3610	24-55
AsO^4NaH^2.....	164	0,8707	0,9264	0,9595	926	1819	3611	26-57
PO^4Na^2H......	142	»	0,9345	0,9617	»	1815	3598	23-54
AsO^4Na^2H.....	186	0,8550	0,9112	0,9500	928	1809	3596	25-56
$\frac{1}{2}P^2O^7Na^4$.....	$\frac{1}{2}$266	»	0,9375	0,9666	»	1812	3608	24-55
PO^3Na........	102	0,9129	0,9525	0,9761	914	1811	3613	24-55

(1)

Formules.		Chaleurs spécifiques. 10 H^2O.	15 H^2O.	25 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 10 H^2O.	15 H^2O.	25 H^2O.	Tempér.
$H^2O.Cr^2O^6$........	118,5	0,6964	»	0,8251	207,9	»	469	21°-53°
$Na^2O.Cr^2O^6$.......	162,6	»	»	0,7810	»	»	478,4	21-52
$Az^2H^8O.Cr^2O^6$....	152,5			0,7967	»	»	480	21-52
$K^2O.C^2O^4$........	138,3	0,6248	0,6831	0,7596	199	279	447	21-52
$Na^2O.C^2O^4$.......	106,1	»	»	0,8649	»	»	481	21-52
PO^4NaH^2.........	120	»	»	0,8444	»	»	481,3	24-55
AsO^4NaH^2......	164	»	»	0,7884	»	»	483	26-57
PO^3Na.........	102	»	»	0,8495	»	»	469	24-55

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLUTIONS SALINES : SELS ORGANIQUES.

Acétates (¹).

Formules.		Chaleurs spécifiques. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 50 H^2O.	100 H^2O.	200 H^2O.	Tempér.
$H^2O.C^4H^6O^3$...	120	0,9568	0,9769	0,9874	976	1875	3673	21-52
$K^2O.C^4H^6O^3$...	196,3	0,8572	0,9170	0,9550	940	1831	3625	20-51
$Na^2O.C^4H^6O^3$..	164	0,9026	0,9414	0,9644	960	1849	3630	20-25
		0,9037	0,9430	0,9687	962	1852	3646	19-52
$CaO.C^4H^6O^3$...	158	0,8914	0,9362	0,9787	943	1833	3634	20-52
		0,8959	0,9392	0,9663	948	1839	3631	22-52
$SrO.C^4H^6O^3$...	205,5	0,8505	0,9127	0,9513	940	1930	3620	20-52
$BaO.C^4H^6O^3$...	255	0,8166	0,8911	0,9396	943	1831	3622	19-52
$PbO.C^4H^6O^3$...	325	0,7925	0,8797	0,9322	971	1869	3659	21-26
		0,7939	0,8808	0,9327	973	1872	3661	18-51
$MgO.C^4H^6O^3$..	142,6	0,9055	0,9473	0,9712	944	1840	3635	21-52
$MnO.C^4H^6O^3$..	173	0,8937	0,9371	0,9666	959	1849	3647	19-52
$NiO.C^4H^6O^3$...	177	0,8943	0,9366	0,9653	963	1852	3646	25-56
$ZnO.C^4H^6O^3$...	183,4	0,9138	0,9538	0,9730	990	1892	3681	19-51

Oxalates.

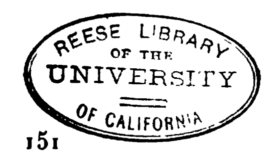
$H^2O.C^2O^3$.....	90	0,9423	0,9653	0,9814	933	1824	3621	20-52
$K^2O.C^2O^3$.....	166,6	0,8389	0,9083	0,9504	895	1786	3579	21-52

8. D'après ces résultats, les chaleurs spécifiques des solutions salines, en général, n'éprouvent pas, entre 20° et 50°, de variation appréciable avec certitude par l'observation. Cependant, il est probable qu'il y a un léger accroissement; sensible surtout pour les

(¹)

Formules.		Chaleurs spécifiques. 5 H^2O.	10 H^2O.	25 H^2O.	Chaleurs moléculaires. 5 H^2O.	10 H^2O.	52 H^2O.	Tempér.
$H^2O.C^4H^6O^3$......	120	0,7320	0,8220	0,9157	153,7	246,6	522	21-52
$K^2O.C^4H^6O^3$......	196,3	»	0,6391	0,7728	»	240,5	499,4	20-51
$PbO.C^4H^6O^3$......	325	»	»	0,6824	»	»	529	18-51

$ZnO.C^4H^6O^3 + 30H^2O$: chaleur spécifique 0,8774; chaleur moléculaire 627. Cette solution demeure sursaturée à froid. Il en est de même de la solution d'acétate de plomb à 28 équiv. d'eau.



dissolutions concentrées du sulfate de cuivre, où il s'élève à un centième.

9. « Si nous comparons, dit Marignac, les diverses séries les unes avec les autres, il est impossible de méconnaître un certain degré de parallélisme. Les bases se rangeraient le plus souvent dans le même ordre. Mais cependant on rencontre de très nombreuses exceptions à cette règle.

» Ainsi, tandis que les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide azotique présentent des chaleurs spécifiques inférieures à celles des sels alcalins correspondants, c'est l'inverse qui a lieu pour les acides sulfurique, chromique, oxalique et acétique. Tandis que les divers azotates de la série magnésienne ne diffèrent les uns des autres que de quantités insignifiantes et qu'il en est de même pour les sulfates des mêmes bases, nous voyons, au contraire, de très grandes différences pour leurs chlorures et leurs acétates. Les chaleurs moléculaires du chlorure et de l'acétate de zinc surpassent de 20 à 40 unités celles des sels de soude correspondants; au contraire, celles du sulfate et le l'azotate de zinc sont inférieures de 15 à 30 unités à celles des sels de soude. Ces exemples suffisent pour montrer que les chaleurs spécifiques des solutions ne dépendent pas uniquement de la nature de l'acide et de la base des sels.

» En comparant successivement les sels de soude à ceux de toutes les autres bases, on établit la différence moyenne de leurs chaleurs moléculaires. Comparant ensuite les chlorures aux autres sels de même base, on détermine également la différence moyenne résultant du remplacement des acides les uns des autres. Connaissant ces différences (correspondant à ce que MM. Favre et Valson ont appelé les *modules des densités* pour les solutions salines) et partant des solutions de chlorure de sodium, dont les chaleurs spécifiques peuvent être considérées comme bien connues, il est facile de calculer les chaleurs moléculaires que présenteraient les diverses solutions salines, si tous les genres de sels formaient réellement sous ce rapport des séries régulières et parallèles. Comparant ensuite les valeurs ainsi calculées aux chaleurs moléculaires déterminées par l'expérience, on arrive au résultat suivant :

» Pour la moitié environ des sels étudiés, les différences entre les chaleurs moléculaires réelles et les chaleurs calculées par l'hypothèse précédente ne dépassent pas la limite des erreurs

admissibles. Mais il y a presque autant de cas où ces différences ne peuvent en aucune façon être attribuées à des erreurs d'observation, et l'on trouve à peu près autant de sels pour lesquels la chaleur moléculaire réelle dépasse la valeur moyenne que de sels pour lesquels elle lui demeure inférieure.

» On citera particulièrement les deux séries suivantes de substances présentant les plus grands écarts :

En plus.	En moins.
$ZnCl^2$	H^2Cl^2
$CuCl^2$	$H^2O.\ Az^2O^6$
$K^2O.Az^2O^5$	$CdO.\ Az^2O^5$
$H^2O.\ S^2O^6$	$ZnO.\ Az^2O^6$
$H^2O.\ C^4H^6O^3$	$ZnO.\ Az^2O^6$
$ZnO.\ C^4H^6O^3$	$K^2O.\ C^4H^6O^3$
$NiO.\ C^4H^6O^3$	$K^2O.\ C^2O^3$
$H^2O.\ C^2O^3$	$NiCl^2$
$H^2O.\ Cr^2O^6$	$Ni^2O.\ Az^2O^5$
$Az^2H^8O.\ Cr^2O^6$	

» On doit ajouter que ces différences, rapportées aux chaleurs moléculaires, sont à peu près du même ordre de grandeur pour les solutions à 50, 100 et 200 molécules d'eau; par conséquent, en réalité, si on les rapportait aux chaleurs spécifiques de ces solutions, elles correspondraient à des écarts quatre fois plus considérables pour les premières que pour les dernières. Ce fait prouve bien qu'elles ne sont point dues à des erreurs d'expériences.

» D'ailleurs, l'inspection du Tableau précédent paraît établir suffisamment que la cause des anomalies ne peut être cherchée dans la tendance plus ou moins prononcée de certains sels à se combiner avec l'eau, de manière à former des hydrates définis cristallisables; car on ne voit pas de différence bien marquée sous ce rapport entre les deux séries de sels indiquées dans ce Tableau et caractérisées par le sens inverse dans lequel elles s'écartent de la moyenne. On peut encore citer à l'appui de cette observation les faits suivants :

» La différence entre les chaleurs moléculaires du sulfate et du chlorure de potassium est exactement la même que celle qu'on observe entre le sulfate et le chlorure de sodium; bien que le sulfate de potasse soit anhydre, tandis que celui de soude prend 10 équivalents d'eau de cristallisation.

» Il y a identité presque absolue de chaleur moléculaire pour les

solutions de sulfate et de chromate de potasse, et de même pour celles d'acide sulfurique et d'acide chromique. Or, si les deux sels de potasse sont également caractérisés comme sels anhydres, il est difficile, au contraire, de trouver deux corps plus différents l'un de l'autre, quant à leur affinité pour l'eau, que les deux acides; car l'acide chromique cristallise à l'état anhydre, par la simple évaporation de ses dissolutions dans l'air sec, à la température ordinaire.

» Nous pouvons donc conclure, en résumé, que la chaleur spécifique des solutions dépend en grande partie de la nature des acides et des bases de sels, mais qu'elle n'en dépend pas uniquement; en sorte qu'on ne peut pas la calculer d'après leur composition. Elle peut être modifiée d'une manière assez importante par d'autres causes, spéciales à chaque sel, et dont la nature demeure encore inconnue. Ces causes ne paraissent pas en rapport avec la tendance plus ou moins grande des sels à se combiner avec l'eau, pour former des hydrates définis et cristallisables.

» Les expériences confirment, pour la plupart des sels, l'observation faite par tous les auteurs qui se sont occupés du même sujet, savoir que les chaleurs spécifiques des solutions salines sont fort inférieures à la somme des chaleurs spécifiques de leurs éléments (sels et eau séparés). Cependant elles établissent que ce n'est point une loi générale, car la plupart des acétates présentent une relation inverse, particulièrement ceux de zinc, de plomb et de nickel. Les solutions d'acide acétique présentent la même anomalie. »

10. Cette diversité et ces inégalités entre les chaleurs spécifiques des dissolutions salines et celles de leurs composants, eau et sel anhydre, paraissent dues à la formation, au sein des dissolutions, de certains hydrates définis, comparables aux hydrates salins cristallisés; mais avec cette différence que les hydrates dissous existent le plus souvent au sein de la liqueur dans un état de dissociation partielle, variable avec la quantité d'eau et la température, et suivant des équilibres analogues à ceux des systèmes éthérés (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 161).

11. Voici quelques observations sur les chaleurs spécifiques des dissolutions de quelques mélanges de sels.

On a choisi des sels non susceptibles de se décomposer, mais dont les uns paraissent sans action réciproque, tandis que d'autres peuvent former des sels doubles. Le Tableau suivant résume les

comparaisons que Marignac a établies entre les chaleurs spécifiques de ces solutions et celles des solutions des sels simples qui entrent dans leur constitution ([1]).

				Dissolutions mélangées.		
Dissolutions séparées.	Chaleurs moléculaires.		Somme.	Chaleurs spécifiques.	Chaleurs moléculaires.	Températures.
Na^2Cl^2	+ 50 Aq	893	1808	0,8810	1814	20°–50°
$Na^2O.SO^3$	+ 50 Aq	915				
Na^2Cl^2	+100 Aq	1783	3583	0,9300	3589	id.
$Na^2O.SO^3$	+100 Aq	1800				
K^2Cl^2	+100 Aq	1760	3530	0,8994	3530	17°–52°
$K^2O.SO^3$	+100 Aq	1770				
K^2Cl^2	+200 Aq	3555	7115	0,9443	7104	id.
$K^2O.SO^3$	+200 Aq	3560				
Na^2Cl^2	+ 50 Aq	893	1769	0,8560	1769	21°–53°
K^2Cl^2	+ 50 Aq	876				
Na^2Cl^2	+100 Aq	1783	3548	0,9187	3552	id.
K^2Cl^2	+100 Aq	1765				
Na^2Cl^2	+200 Aq	3577	7135	0,9563	7140	id.
K^2Cl^2	+200 Aq	3558				
$K^2O.SO^3$	+100 Aq	1770	3542	0,9096	3542	20°–25°
$MgO.SO^3$	+100 Aq	1772				
$K^2O.SO^3$	+200 Aq	3560	7112	0,9495	7116	id.
$MgO.SO^3$	+200 Aq	3552				
$K^2O.SO^3$	+100 Aq	1770	7206	0,9344	7212	24°–28°
$2(Al^2O.3SO^3)$	+300 Aq	5436				
$K^2O.SO^3$	+200 Aq	3560	143930	0,9667	14420	id.
$2(Al^2O.3SO^2)$	+600 Aq	10833				

On voit que les différences entre les chaleurs moléculaires des solutions et celles de leurs mélanges sont très faibles; elles ne dépassent pas sensiblement l'ordre des erreurs dont ces déterminations sont susceptibles. Cette remarque s'applique aussi bien aux sels susceptibles de se combiner pour former des sels doubles, qu'à ceux qui n'ont pas cette propriété.

Toutefois, on ne pourrait pas généraliser cette conclusion, qui

([1]) Aq = H^2O.

s'appuie sur un trop petit nombre d'exemples. En tout cas, elle ne pourrait être étendue aux sels acides. Marignac a montré, en effet, que la chaleur moléculaire d'une solution de bisulfate de soude surpasse notablement celle de ses composants (1).

(1) On a, en effet, pour le sulfate acide de soude :

	$H^2O.SO^3$.	$Na^2O.SO^3$.	Somme.	$Na^2O.H^2O.2SO^3$.
50 Aq...........	914	912	1826	1866
100 Aq...........	1812	1769	3608	3646
200 Aq...........	3604	3583	7187	7230

CHAPITRE III.

SUR CERTAINS CARACTÈRES POSITIFS DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES, DÉDUITS DE L'ÉTUDE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES.

§ 1.

1. Les relations établies dans les pages précédentes entre les chaleurs spécifiques des corps simples et des corps composés, soit dans l'état gazeux, soit dans l'état solide, permettent d'assigner certains caractères formels et positifs, qui distinguent nos éléments actuels des corps composés produits par leur combinaison.

Les poids atomiques des corps simples sont proportionnels à leurs poids équivalents, et les chaleurs spécifiques de ces mêmes corps simples, rapportées aux poids atomiques, sont en général les mêmes, ou à peu près, dans l'état gazeux, à volume constant. D'où il résulte que les chaleurs moléculaires à volume constant des gaz simples sont à peu près proportionnelles au nombre des atomes contenus dans la molécule, et par conséquent au poids équivalent des éléments.

D'autre part, la chaleur spécifique moléculaire à volume constant d'un gaz composé semble, en principe, devoir être proportionnelle au nombre de ses atomes. Elle sera donc toujours supérieure à la chaleur spécifique atomique d'un élément, dont le poids atomique serait égal à la somme de ceux des éléments du gaz composé; elle sera double, triple, quadruple, suivant qu'il s'agira d'un tel gaz renfermant 2, 3, 4 atomes différents ou semblables. La chaleur spécifique atomique de ces atomes étant supposée la même, en principe, la chaleur spécifique moléculaire d'un tel composé devrait donc être multiple de celle d'un corps élémentaire de même poids.

Comparons ces notions théoriques avec les résultats observés.

2. D'après la loi de Dulong et Petit, tous les gaz simples offri-

raient la même chaleur spécifique à pression ou à volume constant, pourvu qu'on les prenne sous un même volume, tel que celui qui répond au poids moléculaire ($22^{lit},3$ à 0° et $0^{m},760$). La chaleur moléculaire ainsi définie demeure sensiblement constante, tant que la pression ne devient pas trop considérable et tant que la température est comprise entre 0° et 200°, et même beaucoup plus loin. Elle est représentée par le nombre 4,8 (à volume constant) pour l'hydrogène ($H^2 = 2^{gr}$), l'oxygène ($O^2 = 32^{gr}$), et l'azote ($Az^2 = 28^{gr}$), notamment, gaz fort éloignés de leur point de liquéfaction et assimilables à des gaz parfaits. Par suite, les chaleurs spécifiques de ces gaz, rapportées à un seul atome, sont égales à +2,4 (p. 38).

Les éléments halogènes, chlore, brome, iode, donnent un nombre un peu plus fort, soit 3,3; écart après tout peu considérable (*voir* p. 39). Pour l'hélium et l'argon on a : 3,0 (*voir* p. 42). Le phosphore, pour un seul atome, P = 31, donnerait 2,8 (p. 44).

3. Comparons la valeur constante 2,4 avec les quantités de chaleurs absorbées, soit par un même volume des divers gaz composés, soit par un même poids équivalent de ces gaz.

Soient d'abord les *gaz composés formés sans condensation :* ils possèdent, comme nous l'avons montré en fait et en théorie, une chaleur moléculaire égale à la somme de celle de leurs éléments, soit 4,8; cette quantité étant indépendante de la température et de la pression, du moins jusque vers 200° et pour les pressions faibles. Or une semblable chaleur moléculaire, à volume constant, répond à peu près, pour les gaz simples, au double de leur poids atomique ; tandis que, pour les gaz composés de cet ordre, elle répond au poids moléculaire, c'est-à-dire à l'équivalent lui-même.

Précisons davantage ce point, en comparant les équivalents du chlore, de l'hydrogène, et celui de l'acide chlorhydrique, avec leurs poids moléculaires respectifs. L'hydrogène étant adopté pour unité, l'équivalent du chlore pourra être défini d'après le poids qui se combine avec 1^{gr} d'hydrogène, soit $35^{gr},5$, et ce poids se combinera également avec $39^{gr},1$ de potassium, par exemple. D'autre part, l'équivalent de l'acide chlorhydrique sera le poids de ce gaz qui entrera en réaction avec $39^{gr},1$ de potassium libre, mettant en liberté 1^{gr} d'hydrogène et formant du chlorure de potassium, KCl ; ou bien encore avec le potassium combiné à l'état d'hydrate de potasse, KOH, et formant ce même chlorure de potassium. L'une et l'autre réaction fixent l'équivalent de l'acide chlorhydrique à la

valeur 36,5. Or cette valeur exprime également le poids moléculaire du gaz chlorhydrique; tandis que le nombre 35,5, c'est-à-dire l'équivalent du chlore, représente seulement la moitié de son poids moléculaire.

Ces notions sont incontestables. Ceci étant admis :

La quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré le poids équivalent d'un gaz composé, formé sans condensation, est double de la quantité de chaleur nécessaire pour le poids équivalent d'un gaz simple.

Par exemple, 1 équivalent d'hydrogène, H = 1, absorbe, à volume constant, $2^{cal},4$, pour s'élever d'un degré; tandis que 1 équivalent de gaz chlorhydrique, HCl = 36,5, absorbe $4^{cal},8$.

4. Soient maintenant les *gaz composés formés avec condensation* : par exemple les gaz formés de l'union de *n* volumes, qui se réduisent à 2 dans l'acte de la combinaison; ce qui comprend tous les cas possibles, d'après la loi de Gay-Lussac sur les densités gazeuses.

Nous allons, comme il a été dit plus haut, calculer d'abord *a priori* les chaleurs spécifiques de ces gaz, en les supposant égales à la somme de celles des éléments, sous volume constant, et nous les comparerons avec les chaleurs spécifiques des éléments eux-mêmes; ce qui montrera mieux la raison théorique de la relation que nous cherchons à établir. Puis, nous répéterons cette comparaison sur les chaleurs spécifiques obtenues par des expériences réelles.

En théorie, c'est-à-dire en supposant la chaleur spécifique moléculaire des gaz composés, à volume constant, égale à la somme de celle des éléments (p. 48), elle serait exprimée par $2,4n$; et dès lors supérieure à 4,8 (valeur commune aux éléments gazeux), toutes les fois que *n* surpassera deux unités : ce qui est le cas de tous les gaz composés formés avec condensation.

La chaleur spécifique moléculaire des gaz composés, à pression constante, serait exprimée, dans la même hypothèse, par $2,4n + 2$, ou, ce qui est la même chose, par $6,8 + 2,4(n - 2)$. Si *n* est supérieur à 2, ce qui comprend tous les gaz composés formés avec condensation, la valeur précédente l'emporte nécessairement sur 6,8, valeur commune aux éléments gazeux.

Ainsi, d'après le calcul théorique, la valeur numérique de la chaleur spécifique moléculaire, tant à pression qu'à volume con-

stants, sera toujours supérieure, pour les gaz composés formés avec condensation, à la valeur qui répond aux gaz simples.

5. En fait, cette conclusion est confirmée par toutes les valeurs numériques des chaleurs spécifiques, trouvées dans les expériences. En effet, les chaleurs moléculaires à pression constante réellement observées entre 0° et 200°, pour les gaz composés formés avec condensation, sont, *toutes sans exception,* supérieures à 6,8. Les plus petites sont relatives à l'hydrogène sulfuré (8,3), à l'eau (8,65), à l'acide carbonique (9,6), au gaz ammoniac (8,6) et au formène (9,5).

Néanmoins, pour l'hydrogène sulfuré, l'eau et le gaz ammoniac, les chaleurs spécifiques moléculaires moyennes, à pression constante, entre 0° et 200°, ne s'écartent pas du chiffre trouvé pour le chlore (8,6); ce sont les seuls cas où la chaleur moléculaire d'un corps composé se rapproche de celle d'un corps simple.

Mais ce rapprochement disparaît, si l'on observe que les chaleurs spécifiques des gaz composés formés avec condensation ne sont pas des quantités constantes et croissent au contraire rapidement avec la température, dès le voisinage de 200°. Elles croissent même bien plus rapidement que celles des gaz normaux envisagés au-dessus de 1600°, tels que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (p. 84). C'est encore là une propriété fondamentale, qui distingue les gaz simples véritables des gaz composés. La chaleur moléculaire de l'acide carbonique à 200° s'élève, par exemple, à + 10,6, et elle continue à grandir, à mesure que la température s'élève. Cette rapide variation lève toute incertitude qui pourrait subsister, d'après la seule constatation de la valeur brute de la chaleur spécifique du gaz, à basse température.

6. Les déductions précédentes, tirées de l'étude des chaleurs spécifiques moléculaires des gaz simples et composés, subsistent lorsqu'on rapporte ces chaleurs spécifiques aux équivalents, comme nous l'avons fait plus haut pour les gaz composés formés sans condensation. En effet, dans le cas des gaz composés formés avec condensation, tantôt l'équivalent est identique au poids moléculaire (ammoniaque, éthylène, formène, etc.), tantôt il en représente seulement la moitié (eau, hydrogène sulfuré, acide carbonique, etc.). Dans le premier cas, comme dans le second, la chaleur spécifique équivalente du gaz composé, à pression comme à volume constants, surpasse celle des éléments gazeux analogues à l'hydrogène (3, 4,

2 à p. c.; 4 à v. c.). Si cet excès n'existe pas à basse température, il se manifeste, d'une façon des plus marquées, comme je viens de le rappeler, à mesure que la température s'élève. Ainsi, pour les gaz composés formés avec condensation, aussi bien que pour les gaz formés sans condensation, l'observation montre que :

La chaleur spécifique d'un corps composé gazeux, rapportée à son équivalent, est toujours notablement plus grande que celle d'un corps simple, jouant le rôle de gaz parfait. Il en est ainsi, pourvu qu'on la détermine à une température suffisamment distante du point de liquéfaction. L'excès croît avec le nombre d'atomes simples, qui concourent à former le corps composé.

7. Ces faits étant admis, comme la conséquence des observations des physiciens et des chimistes relatives aux chaleurs spécifiques, il est facile d'assigner quels caractères devrait offrir un des corps actuellement réputés simples, s'il était formé en réalité par la réunion de plusieurs autres de nos éléments actuels, combinés entre eux; ou bien encore, par la condensation de plusieurs équivalents d'un même élément. Il est entendu que cette combinaison ou cette condensation est supposée comparable à la combinaison, ou à la condensation, qui donne naissance à des corps composés, de l'ordre de ceux que nous connaissons aujourd'hui.

S'il s'agissait de l'un de nos corps gazeux, réputé à tort élémentaire, d'une part pour qu'un tel corps composé satisfît à la loi de Dulong et Petit, il devrait être formé sans condensation par l'union de deux éléments constituants hypothétiques. En effet, les gaz composés formés sans condensation sont les seuls qui présentent à toute température inférieure au rouge une chaleur spécifique constante et égale à celle des gaz simples, sous le même volume. Tous les autres gaz composés possèdent, soit à froid, soit à une température un peu plus élevée, une chaleur spécifique beaucoup plus forte.

Mais, d'autre part, le volume moléculaire de ce prétendu corps simple répondrait à un seul équivalent de la substance; tandis que le même volume moléculaire représente 2 équivalents pour tous les éléments connus, je dis les éléments tels que leur union donne naissance à des composés formés sans condensation. Il y aurait donc contradiction entre les conséquences tirées de la mesure de sa chaleur spécifique et les conséquences tirées de la mesure de son équivalent.

D'où il paraît suivre qu'aucun de nos éléments actuels, connu

à l'état gazeux, soit tel que sa molécule chimique demeure constituée par la réunion d'un certain nombre de molécules des autres éléments connus, identiques ou dissemblables; je dis constituée à la façon de nos corps composés actuellement connus et suivant les lois physiques manifestées par l'étude de ces mêmes éléments.

Ces déductions exigent cependant une réserve importante pour le chlore, le brome et l'iode. En effet, on a vu que la chaleur spécifique gazeuse du groupe des éléments halogènes est plus grande que celle des autres gaz simples. Cependant, jusqu'à 300° du moins, elle ne varie pas plus rapidement avec la température que celle de l'hydrogène, de l'oxygène ou de l'azote. Les éléments halogènes présentent des propriétés intermédiaires, en quelque sorte, entre celles des gaz simples précédents et celles des gaz formés par la réunion de trois volumes condensés en deux, tels que le gaz aqueux et le gaz carbonique. Mais j'ai montré plus haut (p. 37, 39, 41) que les éléments halogènes s'écartent des autres gaz par les propriétés qu'ils manifestent à très haute température. Leur loi de dilatation devient fort différente vers 1500°, ainsi que leur chaleur spécifique (p. 40) : phénomènes qui paraissent dus à ce que leur molécule éprouverait, vers 1500° et au-dessus, une sorte de dissociation, qui la ramènerait à l'état monoatomique. J'ai montré (p. 45) comment ces résultats sont propres à jeter un nouveau jour sur la constitution de nos corps simples.

8. Poursuivons notre discussion et recherchons s'il existe des éléments polymères, jouant le même rôle chimique que l'élément non condensé dont ils dérivent, c'est-à-dire constitués au sens des composés polymères de la Chimie organique; composés dont l'équivalent et le poids moléculaire sont la somme des équivalents et des poids moléculaires de leurs composants.

De tels éléments existent, en effet, d'après les observations relatives au phosphore, gaz tétratomique, à l'ozone, gaz triatomique, au soufre, gaz hexatomique, d'une part; enfin et par opposition, à l'argon, à l'hélium, au mercure, gaz monoatomiques. Mais la chaleur spécifique à volume constant de ces divers éléments est à peu près la même, lorsqu'on la rapporte au poids atomique de l'élément (*voir* p. 45) et, par conséquent, à l'équivalent de ce dernier.

Comparons, au contraire, une série d'éléments dont les poids moléculaires soient à peu près multiples les uns des autres. Tels

sont

L'hydrogène, dont le poids moléculaire est égal à	1 × 1
L'oxygène, environ	16 × 2
L'azote	14 × 2

pour prendre des gaz de même constitution moléculaire et dont on ait mesuré la chaleur spécifique. Or, si 1 molécule d'oxygène résultait de l'association de 16 molécules d'hydrogène, au même sens que 1 molécule de bioxyde d'azote résulte de l'association de 1 volume d'azote et de 1 volume d'oxygène, il faudrait qu'elle occupât un volume seize fois plus grand. Autrement la chaleur spécifique de l'oxygène ne satisferait pas aux lois des chaleurs spécifiques des corps composés.

A volumes égaux, — ce qui est plus rigoureux (au point de vue des chaleurs spécifiques), — la pression exercée par le poids moléculaire de l'oxygène devrait être seize fois aussi grande que celle de l'hydrogène. De même, la molécule d'azote devrait occuper un volume quatorze fois aussi grand, à pression égale ; ou bien exercer une pression seize fois aussi forte, à volume égal.

On voit par là que les lois des chaleurs spécifiques gazeuses, déterminées par expérience, établissent une différence profonde entre nos éléments actuels et leurs combinaisons, connues ou vraisemblables. Cette différence est indépendante de la température et de la pression, au moins au voisinage des températures et des pressions ordinaires.

9. Jusqu'ici nous avons comparé seulement les chaleurs spécifiques des corps dans l'état gazeux. Mais les mêmes caractères distinctifs peuvent être tirés de l'étude des chaleurs spécifiques des corps composés solides, comparées avec celles des éléments solides, et la discussion repose ici sur des données expérimentales bien plus nombreuses. En effet, les éléments solides ont la même chaleur spécifique, sous des poids équivalents ; tandis que la chaleur spécifique d'un corps composé solide, rapportée à son équivalent, est la somme de celles des éléments qui le constituent ; ou du moins elle possède une valeur voisine de cette somme (p. 121). Ce caractère, semblable à celui qui a été présenté par les gaz, s'applique aussi aux poids atomiques des éléments solides, comparés avec leurs chaleurs spécifiques : il ne permet pas de confondre un corps simple avec un corps composé, dont la fonction chimique serait assez analogue, pour conduire à ranger les deux corps dans une même famille.

10. Soit, par exemple, une série d'éléments semblables, appartenant à une même famille, et dont les poids atomiques soient multiples d'une même unité, tels que les éléments thioniques :

Le soufre, dont le poids atomique 32 est égal à.........	16×2
Le sélénium, dont le poids atomique 79 est voisin de....	16×5
Le tellure, dont le poids atomique 128 est égal à........	16×8

Les valeurs numériques des poids atomiques de ces éléments sont absolument définies à tous les points de vue :

Au point de vue physique, par les densités gazeuzes des éléments, prises à une température suffisamment haute, vers 1000°, par exemple ;

Au point de vue chimique, par l'analyse de leurs combinaisons parallèles avec un même groupe d'autres éléments, tels que l'hydrogène et les métaux.

En particulier, ils forment avec l'hydrogène :

L'acide sulfhydrique..........................	H^2S
L'acide sélénhydrique.........................	H^2Se
L'acide tellurhydrique	H^2Te

composés dont la condensation est pareille, et qui renferment tous leur propre volume d'hydrogène.

Enfin, la chaleur spécifique des trois éléments thioniques, pris sous leurs poids atomiques et dans l'état solide, est à peu près la même; car on a trouvé :

Pour S = 32	le nombre	5,68
Pour Se = 79	»	6,04
Pour Te = 128	»	6,06

A première vue, il semble que l'on soit autorisé à comparer cette série d'éléments avec une série de carbures d'hydrogène, diversement condensés, mais jouissant de propriétés chimiques pareilles les unes aux autres. Tels seraient les carbures éthyléniques :

L'éthylène, dont l'équiv. ident. avec son poids moléc.	$(CH^2)^2$,	est égal à...	$14\times 2 =$	28
L'amylène,	» $(CH^2)^5$,	» ...	$14\times 5 =$	70
Le caprylène,	» $(CH^2)^8$,	» ...	$14\times 8 =$	112
Le décylène,	» $(CH^2)^{10}$,	» ...	$14\times 10 =$	140
Le cétylène,	» $(CH^2)^{16}$,	» ...	$14\times 16 =$	224

Les équivalents des carbures éthyléniques sont absolument

définis, à tous les points de vue, par des résultats pareils à ceux qui caractérisent la série thionique, savoir :

Au point de vue physique, par leur densité gazeuse;

Au point de vue chimique, par leurs combinaisons avec un même groupe d'éléments, tels que l'hydrogène, le chlore, etc.

En particulier, ils forment avec l'hydrogène les hydrures suivants :

Hydrure d'éthylène	$(C^2H^4)H^2$
Hydrure d'amylène.......................	$(C^5H^{10})H^2$
Hydrure de caprylène	$(C^8H^{16})H^2$
Hydrure de décylène	$(C^{10}H^{20})H^2$
Hydrure d'éthalène.......................	$(C^{16}H^{32})H^2$

Entre la série des éléments thioniques et la série des carbures éthyléniques, le parallélisme est évidemment fort étroit. Aussi une opinion des plus autorisées s'est-elle appuyée sur ces analogies pour rapprocher certaines séries de corps simples, telles que la précédente, avec les séries des corps composés véritables.

Mais ce rapprochement s'évanouit, lorsque l'on compare les chaleurs spécifiques. En effet, les chaleurs spécifiques du soufre, du sélénium, du tellure, prises sous l'unité de poids et dans l'état solides, sont en raison inverse de leurs poids atomiques; c'est-à-dire que les chaleurs spécifiques moléculaires de ces éléments solides ont la même valeur.

Au contraire, les chaleurs spécifiques des carbures polymères qui viennent d'être cités sont sensiblement les mêmes, sous l'unité de poids et dans le même état physique, d'après les déterminations que l'on en connaît dans l'état liquide. Il en résulte que les chaleurs spécifiques moléculaires des carbures éthyléniques, pris sous le même état physique, sont multiples les unes des autres : elles croissent proportionnellement à leurs poids moléculaires.

11. En résumé, entre les corps composés que nous connaissons et leurs polymères, on observe cette relation générale, que : *la chaleur spécifique moléculaire d'un polymère est sensiblement multiple de celle du corps non condensé, pris sous le même état.*

Au contraire, *la chaleur spécifique moléculaire est sensiblement constante pour les éléments analogues, dont les poids atomiques sont multiples les uns des autres.*

Il existe un contraste complet, sous ce rapport, entre les corps simples à poids atomiques multiples les uns des autres et les composés polymères.

12. Les mêmes difficultés s'opposent à l'hypothèse d'un corps simple solide, dont l'équivalent serait la somme des équivalents de deux autres éléments.

En effet, les carbures de la série de l'éthylène offrent précisément cette relation numérique entre leurs équivalents. Certains d'entre eux, étant représentés par la somme de deux ou de trois carbures plus simples, sont, je le répète, des corps du même ordre, de la même fonction chimique, aussi analogues entre eux que les véritables radicaux simples : calcium, baryum et strontium; ou bien encore, fer, zinc et magnésium. Les mêmes analogies chimiques existent entre les combinaisons correspondantes, formées par ces groupes de radicaux, tant simples que composés, unis au chlore, au brome, à l'oxygène, à l'eau, etc.

Mais les rapprochements cessent, dès que l'on compare les chaleurs spécifiques sous le même état physique. En effet, les chaleurs spécifiques moléculaires des radicaux simples d'un même groupe ont la même valeur : cette valeur étant connue et mise en regard de leur poids moléculaire, la simplicité de leur composition en découle presque toujours nécessairement, comme je l'ai établi plus haut. Tandis que les chaleurs moléculaires des radicaux composés sont sensiblement la somme de celles de leurs composants, pris sous le même état. Dès lors, la grandeur relative des chaleurs spécifiques moléculaires suffit pour établir la complexité des radicaux eux-mêmes.

13. Ce que je viens de dire des chaleurs spécifiques des radicaux s'étend à celles de leurs combinaisons. En effet, les combinaisons du même ordre, formées par les radicaux simples, ont toutes à peu près la même chaleur spécifique moléculaire, d'après les observations de Naumann et Regnault (p. 136).

Voici, par exemple, les chaleurs moléculaires de deux groupes de chlorures métalliques. Pour les chlorures des métaux alcalins proprement dits, dans l'état solide, tels que :

KCl, la chaleur moléculaire est	....	12,9
NaCl »	....	12,5
LiCl »	....	11,1

valeurs fort voisines les unes des autres; les poids moléculaires varient d'ailleurs de 74,6 à 42,1, c'est-à-dire du simple au double. Pour le groupe des alcalis terreux, les valeurs sont également voi-

sines entre elles, mais distinctes des précédentes. Ainsi pour :

$BaCl^2$	la chaleur moléculaire est	$9,3 \times 2 = 18,6$,
$SrCl^2$	»	$9,5 \times 2 = 19,0$,
$CaCl^2$	»	$9,2 \times 2 = 18,4$,
$MgCl^2$	»	$9,4 \times 2 = 18,8$.

Les poids moléculaires varient ici de 95 à 208, c'est-à-dire encore du simple au double.

Au contraire, les combinaisons du même ordre, formées par une série de radicaux composés, analogues entre eux, offrent des chaleurs spécifiques moléculaires qui tendent à s'accroître proportionnellement avec les poids moléculaires.

Citons les chaleurs spécifiques moléculaires de diverses combinaisons du même ordre, dérivées des carbures éthyléniques : ces chaleurs spécifiques étant rapportées à un même état physique, l'état liquide, et prises entre des limites de température aussi voisines que possible.

Soient les alcools $C^nH^{2n} + H^2O$; on a trouvé pour

				Différence.
L'alcool méthylique......	$CH^2 + H^2O$	la chaleur moléculaire	18,9	8,5
» éthylique........	$C^2H^4 + H^2O$	»	27,4	22,2:3=7,4
» amylique.........	$C^5H^{10} + H^2O$	»	49,6	

De même pour les acides $C^nH^{2n} + O^2$, on a trouvé pour

L'acide formique...........	$CH^2 + O^2$	la chaleur moléculaire	24,7	5,8
» acétique............	$C^2H^4 + O^2$	»	30,5	13,8:3=6,9
» butyrique..........	$C^4H^8 + O^2$	»	44,3	5,3
» valérique...........	$C^5H^{10} + O^2$	»	49,0	

Tous ces nombres croissent avec les poids moléculaires, et à peu près proportionnellement à leur augmentation ; ce qui est précisément le contraire des relations que l'on aurait pu concevoir entre les combinaisons organiques dérivées des radicaux composés du même ordre ; d'après la presque identité des chaleurs spécifiques moléculaires des combinaisons minérales analogues, c'est-à-dire formées par les radicaux simples d'une même famille.

14. En résumé, l'étude des chaleurs spécifiques, telle que les travaux les plus récents l'ont mise en lumière, conduit à établir

des caractères positifs qui distinguent les corps simples de la Chimie présente des corps composés proprement dits. Cette étude montre qu'aucun corps simple actuel ne doit être réputé comparable aux corps composés, de l'ordre de ceux que nous connaissons aujourd'hui.

15. Ainsi, il y a entre les propriétés physiques des éléments et celles de leurs composés une opposition singulière et qui donne à réfléchir. Le contraste entre les chaleurs spécifiques des corps simples et celle des corps composés est d'autant plus important, que la notion même de chaleur spécifique représente la traduction du travail moléculaire général, par lequel tous les corps sont maintenus en équilibre de température les uns avec les autres.

16. Cependant il ne faudrait pas tirer d'une telle opposition entre les caractères physiques et mécaniques de nos corps simples et ceux de nos corps composés des conclusions exagérées. Si nos corps simples n'ont pas été décomposés jusqu'ici, et s'ils ne paraissent pas devoir l'être par les forces qui sont aujourd'hui à la disposition des chimistes, et dont ils ont tant de fois épuisé l'action sur les éléments actuels; pourtant rien n'oblige à affirmer que ces mêmes corps simples soient indécomposables, suivant une autre manière que nos corps composés : par exemple, par les forces agissant dans les espaces célestes. Rien n'empêche non plus de supposer qu'une découverte, semblable à celle du courant voltaïque, permette aux chimistes de l'avenir de franchir les barrières qui nous ont arrêtés.

Il est même aujourd'hui plus d'un fait qui nous conduit, à cet égard, à des inductions nouvelles. Par exemple, l'existence des éléments gazeux dont la molécule est formée de 1, 2, 3, 4, 6 atomes et la comparaison de leurs chaleurs spécifiques (p. 45) ; en particulier, le dédoublement constaté de la molécule des éléments halogènes vers 1500° à 2000° (p. 40), et les relations que ce dédoublement présente avec la variation des chaleurs spécifiques; enfin, les inductions qui résultent de la variation constatée des chaleurs spécifiques de l'oxygène et de l'azote entre 2000° et 4000° (p. 84 et 44), laquelle permet d'entrevoir un dédoublement analogue.

Si nous réussissions par quelque voie à communiquer aux molécules de nos éléments actuels des mouvements suffisamment intenses, peut-être verrions-nous ces éléments à leur tour ramenés à un état plus simple encore et peut-être varier cet état lui-même.

Dans tous les cas, les relations que je viens d'établir définissent mieux les conditions du problème, et elles conduisent à penser que la décomposition de nos corps simples, si elle pouvait avoir réellement lieu, devrait être accompagnée par des phénomènes d'un tout autre ordre que ceux qui ont déterminé jusqu'ici la destruction de nos corps composés.

17. L'identité fondamentale de la matière constitutive de nos éléments actuels et la possibilité de transmuter les uns dans les autres les corps réputés simples peuvent d'ailleurs être admises, à titre d'hypothèses plus ou moins vraisemblables, sans qu'il en résulte la nécessité d'une substance unique, réellement existante, et telle que nos corps simples actuels en représentent les états inégaux de condensation. C'est ici un point de vue d'une haute importance, et sur lequel je prends la liberté d'appeler l'attention ([1]). En effet, rien ne force à concevoir une décomposition finale, qui tende nécessairement à ramener nos éléments actuels, soit à des éléments plus simples, ajoutés les uns aux autres pour former ces éléments actuels; soit aux multiples d'une même unité pondérale élémentaire, telle que l'hydrogène. Les divers états d'équilibre sous lesquels se manifeste la matière fondamentale pourraient offrir entre eux certaines relations générales, analogues à celles qui existent entre les valeurs multiples d'une même fonction. Dans cette hypothèse, un corps simple pourrait être détruit, sans être décomposé au sens ordinaire du mot. Au moment de sa destruction, il se transformerait subitement en un ou plusieurs autres corps simples, identiques ou analogues à nos éléments: mais les équivalents des nouveaux éléments pourraient n'offrir aucune relation simple avec l'équivalent de l'élément qui les aurait produits par sa métamorphose : le poids absolu demeurerait seul invariable dans la suite des transformations.

Cette hypothèse d'une matière une, formée par les condensations diverses de la substance éthérée, et dès lors identique au fond, quoique multiforme en ses apparences, caractérisée dans chacune d'elles par un mode de mouvement particulier, telle enfin qu'aucune de ses manifestations ne puisse être définie d'une façon absolue comme le point de départ nécessaire de toutes les autres,

---

([1]) Voir ma *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société chimique de Paris, en 1863, p. 164. Chez Hachette.

est peut-être la plus vraisemblable de toutes; elle s'accorde avec les vues philosophiques des anciens alchimistes, qui avaient proclamé le principe : ἓν τὸ πᾶν (1). Mais il ne convient pas de nous y arrêter plus longtemps.

---

(1) *Voir* mon Ouvrage sur *Les origines de l'Alchimie*, p. 287 et suiv.

CHAPITRE IV.

CHALEURS DE COMBINAISON RAPPORTÉES A UN MÊME ÉTAT DES CORPS.

PREMIÈRE SUBDIVISION. — *État gazeux.*

§ 1. — Notions générales.

1. En général, l'état gazeux est plus favorable qu'aucun autre à la comparaison des réactions chimiques, parce que les équivalents des corps occupent tous le même volume, ou des volumes qui sont entre eux dans des rapports simples.

2. Précisons davantage.

La réaction des gaz proprement dits, pris à volume constant, dégage des quantités de chaleur sensiblement indépendantes de la pression sous laquelle on opère, pourvu que les gaz soient éloignés du point de liquéfaction ou du point critique.

La réaction a-t-elle lieu à pression constante, sans condensation, ni dilatation, la même relation subsiste.

Mais s'il y a changement de volume sous pression constante, il convient de tenir compte du travail extérieur.

3. Ce n'est pas tout : lorsque *deux éléments*, pris dans un état aussi voisin que possible de celui de gaz parfait, *se combinent sans condensation,* la chaleur dégagée est indépendante de la température (p. 17). On vient de rappeler qu'elle est aussi indépendante de la pression. C'est donc là une constante, qui peut définir la *chaleur moléculaire de combinaison.* Elle répond à une perte d'énergie toute spéciale et telle que la connaissance des seuls changements survenus dans les propriétés physiques des gaz mis en expérience ne permet pas de l'évaluer.

4. On est autorisé à admettre qu'il existe en principe des rela-

tions semblables pour toutes les réactions entre gaz simples ou composés, telles que *la somme des volumes demeure constante.*

Examinons maintenant, et pour de tels composés, quels changements la combinaison apporte à ces trois données caractéristiques des gaz : la température, la pression et le volume.

5. *Température.* — On appelle *température de combustion* d'un mélange gazeux, la température que prendraient les gaz formés, si toute la chaleur dégagée par la réaction était employée à les échauffer. Soient deux gaz, voisins de l'état parfait, qui se combinent avec formation d'un composé gazeux et en dégageant une quantité de chaleur Q; C étant la chaleur spécifique du composé, l'excès de température, T, que prendra le système sera donné par la formule

$$T = \frac{Q}{C}.$$

La température T est très différente, selon que l'on opère à pression constante, comme dans les combustions ordinaires; ou bien à volume constant, comme dans la détonation d'un mélange gazeux dans un récipient à parois suffisamment résistantes.

Dans ce dernier cas, en supposant qu'il se forme un seul composé, l'eau, par exemple, et que la chaleur dégagée se rapporte au poids moléculaire, on aura :

$$T_1 = \frac{Q}{C - 2}.$$

Ces formules s'appliquent à toute espèce de réaction entre corps gazeux, à la condition de substituer à C la somme ΣC des chaleurs spécifiques des composés multiples qui peuvent prendre naissance : tels que l'eau et l'acide carbonique, dans la combustion d'un carbure d'hydrogène ; l'eau, l'acide carbonique et l'azote, dans la combustion d'un composé organique azoté, etc.

Dans les cas de ce genre, on aura de même, à volume constant :

$$T_1 = \frac{Q}{\Sigma(C - 2)}.$$

Observons que C n'est pas constante dans la plupart des cas, sauf dans celui des gaz composés formés sans condensation. Pour ceux-ci, au contraire, les variations de C ne seraient pas sensibles avant 2000° et ne le deviendraient que pour des intervalles de température très étendus (*voir* p. 49, 71, 86).

Dans le cas des gaz composés formés avec condensation, la chaleur spécifique varie, au contraire, fort vite avec la température (*voir* p. 50 et 58). Mais dans les calculs, on envisage toujours la chaleur spécifique moléculaire moyenne du composé, évaluée entre la température initiale et la température T.

Soit, par exemple, l'union du chlore et de l'hydrogène; cette union a lieu sans condensation, et la réaction

$$Cl + H = HCl$$

rapportée à la température ordinaire dégage $+22^{Cal},000$; autrement dit 22000^{cal}.

Pour simplifier les calculs, j'admettrai d'abord, comme on le faisait jusqu'à ces derniers temps, que la chaleur moléculaire du gaz chlorhydrique, à pression constante, rapportée au poids de $36^{gr},5$, serait constante à toute température et égale à 6,8. On aurait alors

$$T = \frac{22000}{6,8} = 3235^\circ, \text{ à pression constante.}$$

A volume constant, la chaleur moléculaire du gaz chlorhydrique étant admise comme invariable et égale à 4,8, on aurait

$$T_1 = \frac{22000}{4,8} = 4166^\circ.$$

Si la température initiale était égale à zéro, 3235° exprimeraient donc, en théorie, la température acquise par les produits de la combustion opérée à pression constante. On aurait 4166°, à volume constant.

Nous avons admis dans ce calcul la chaleur spécifique constante; si l'on adoptait pour la chaleur spécifique du gaz chlorhydrique, HCl, la fonction proposée à la page 84 pour les éléments, on aurait :

$$T_1 = \frac{22000}{4,8 + 0,0016(T_1 - 1600)};$$

ce qui donnerait $T_1 = 3070^\circ$.

Si la température initiale est différente de zéro et égale à t, les produits devraient acquérir une température $T' = T + t$; c'est-à-dire que : *la température initiale s'ajoute à la température de combustion théorique.* Mais celle-ci n'est indépendante de la température initiale que si la chaleur spécifique du composé est constante : cir-

constance supposable seulement pour les gaz formés sans condensation et dans les limites définies plus haut.

En tout cas, il résulte de ce calcul que, en admettant C ou K constant, il y aurait avantage à échauffer à l'avance les gaz élémentaires, pour obtenir une température finale plus élevée.

Cet avantage subsiste d'ailleurs pour tous les cas, et même si les chaleur spécifiques varient; ainsi qu'il est facile de le démontrer en faisant un cycle convenable, qui comprenne les deux combustions, faites à partir des deux températures initiales 0° et t. On a dans tous tous les cas $T' > T$; mais on ne peut plus admettre, en général, $T' = T + t$.

Ces relations s'appliquent également, lorsque deux gaz brûlent en proportion équivalente, aussi bien que lorsqu'ils sont mélangés avec un excès de l'un ou de l'autre des composants, ou de tout autre gaz inerte; à la condition, bien entendu, que la chaleur spécifique C comprenne l'ensemble des produits qui subsistent après la combustion (*voir* p. 69).

6. *Dissociation.* — Les conclusions ci-dessus supposent que le composé puisse exister, sans éprouver aucune décomposition, à la température de combustion calculée. Or il n'en est point ainsi, les gaz composés éprouvant en général, à cette température, une décomposition plus ou moins avancée. La température véritable de combustion dépend évidemment de la proportion réellement combinée (*voir* p. 70). Or la connaissance de cette température véritable est essentielle, lorsqu'on veut évaluer l'effet utile des flammes dans les applications.

Admettons que la chaleur de combinaison, correspondant à la portion qui se combine, soit constante et identique (pour un même poids de matière réellement combinée) avec la chaleur qui répondrait à la combinaison intégrale; hypothèse qui peut être acceptée pour les gaz composés formés sans condensation. Admettons, en outre, que cette portion représente une fraction k du poids total; alors on aura :

$$T = k\frac{Q}{C}.$$

Si la chaleur spécifique n'est pas constante, la formule précédente subsiste, à la condition d'y faire figurer la chaleur spécifique moyenne (entre 0 et T) du système, tel qu'il existe au moment de la combustion.

Observons que k pourrait être calculé par un simple problème de maximum ([1]), si l'on connaissait la relation générale qui existe entre cette quantité et la température :

$$k = f(t).$$

Il est essentiel de faire remarquer que les phénomènes de dissociation ne changent pas l'*effet utile* des combustions dans une circonstance donnée, toutes les fois qu'ils s'exercent seulement à une température supérieure à celle à laquelle l'effet utile est produit.

7. *Pression.* — Supposons la réaction entre deux gaz élémentaires opérée à volume constant et sans condensation, la température initiale étant zéro et la pression initiale P_0. Le mélange prendrait, si la combinaison pouvait être intégrale, une température T_1 :

$$T_1 = \frac{Q}{C_1},$$

Q étant la chaleur dégagée, et C_1 la chaleur spécifique moyenne du composé à volume constant, entre o et T_1.

Dès lors la pression deviendra :

$$P = P_0\left(1 + \alpha\frac{Q}{C_1}\right) = P_0\left(1 + \frac{1}{273}\frac{Q}{C_1}\right).$$

Soit la combinaison du chlore et de l'hydrogène, pris sous une pression initiale d'une atmosphère, on devrait avoir :

$$P = 16^{\text{atm}},2.$$

Mais c'est là une limite théorique, à cause des phénomènes de dissociation.

Soit k la fraction réellement combinée, on aura, en supposant la chaleur spécifique du gaz chlorhydrique constante, iudépendante de la température et de la pression, enfin égale à celle de ses éléments :

$$P = P_0\left(1 + \frac{1}{273}k\frac{Q}{C_1}\right);$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, 1865, t. VI, p. 328.

expression qui permettra de calculer k et T, si P est déterminé par expérience, comme la chose peut se faire. Le problème de la dissociation devient par là accessible à des expériences directes, mais seulement dans le cas des gaz formés sans condensation.

Si la combinaison des deux gaz s'opère avec condensation, le problème est plus compliqué, surtout en raison de la variabilité des chaleurs spécifiques avec la température.

8. *Volume*. — Supposons la réaction intégrale de deux gaz élémentaires, unis sans condensation, la température initiale étant zéro et le volume initial V_0. En opérant à pression constante, ce volume deviendra :

$$V = V_0\left(1 + \frac{1}{273}\frac{Q}{C}\right).$$

Soit, pour la combinaison du chlore et de l'hydrogène :

$$V = V_0 \times 12,8.$$

C'est encore là une limite théorique, à cause de la dissociation et de la variation des chaleurs spécifiques.

La connaissance du volume réel, si elle pouvait être obtenue par expérience, ainsi que la loi de variation des chaleurs spécifiques, permettrait d'évaluer la proportion réellement combinée.

9. Passons à l'étude de la *chaleur de combinaison des gaz qui se combinent avec condensation*. Pour de tels gaz, la chaleur spécifique, soit à pression constante, soit à volume constant, croît rapidement avec la température. Dans la plupart des cas observés, elle finit par surpasser la somme des chaleurs spécifiques des éléments, et cet excès paraît même offrir un caractère de généralité (*voir* p. 50). Dès lors la chaleur de formation de tels composés devra décroître continuellement, à partir d'une certaine température, d'après la relation générale

$$U - V < 0.$$

Par exemple, étant donné un intervalle de 1000°, le décroissement de la chaleur de combinaison sous pression constante s'élèverait à 4900^{cal} pour le chlorure de phosphore, à 7300^{cal} pour le perchlorure d'étain, si les chaleurs spécifiques de ces corps étaient supposées constantes, etc.

10. Développons ce calcul pour l'acide carbonique. Soit donc la formation de ce composé gazeux, sous *pression constante*, à partir de deux gaz réels, l'oxyde de carbone et l'oxygène,

$$CO + O = CO^2.$$

La réaction de ces deux gaz dégage : $+ 68200^{cal}$.

Or, d'après Regnault, la chaleur spécifique moléculaire de l'oxyde de carbone sous pression constante est constante et égale à celle de ses éléments, supposés gazeux sous le même volume, soit : $+ 6,86$; l'oxyde de carbone peut donc être assimilé aux gaz composés formés sans condensation. D'autre part, la chaleur spécifique moléculaire de l'oxygène, O^2, étant $6,94$, on a

$$\Sigma c = + 6,86 + 3,47 = + 10,33$$

pour les composants du système.

Quant au composé, sa chaleur spécifique moléculaire, à la température t et sous pression constante, évaluée en fonction de la température, est exprimée par la formule suivante :

$$C = 8,23 + 0,0117\,t, \text{ d'après Regnault;}$$

ou

$$8,59 + 0,0095\,t, \text{ d'après E. Wiedemann.}$$

Ces expressions fournissent des nombres inférieurs à la chaleur spécifique moléculaire des composants, jusque vers $180°$; ils lui deviennent égaux vers cette température, puis ils la surpassent de plus en plus.

Dès lors on aura, jusqu'à $180°$,

$$U > V.$$

Entre 0 et $180°$, l'accroissement total de la chaleur de combinaison sera égal à $+ 180^{Cal}$, c'est-à-dire négligeable par rapport à 68200.

A cette température,

$$U = V;$$

au-dessus,

$$U > V.$$

11. Si la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique continuait à croître avec la température, suivant la même loi observée

entre — 30° et + 180°, à la température T + 180, elle deviendrait à peu près

$$10,3 + 1,06\,\frac{T}{100}.$$

Ce chiffre donnerait, vers 2000°, la valeur 30,4.

Mais cette progression est trop rapide, la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique, jusque vers 2000°, à pression constante, étant en réalité égale à 21,1, et sa valeur jusque vers 4500° exprimée par

$$21,1 + 0,0015(t - 2000).$$

La chaleur absorbée par le gaz carbonique au-dessus de 2000° serait dès lors :

$$21,1\,T + 0,0015(T - 2000)T.$$

La diminution de la chaleur de combinaison entre l'oxyde de carbone et l'oxygène au-dessus de 2000°, d'après les chaleurs spécifiques de ces gaz à haute température (p. 84), serait

$$9,8T - 0,0009T^2.$$

Nous avons développé ces calculs, afin de montrer la tendance générale des phénomènes.

13. Ainsi l'acide carbonique possède, à partir de 200° et au-dessus, une chaleur spécifique sous pression constante supérieure à celle de ces composants gazeux. Il en est de même pour les protochlorures de phosphore et d'arsenic, et les chlorures de silicium, d'étain et de titane, au-dessous de 200°. Comme l'acide carbonique ne paraît offrir, ni à cette température, ni même bien au delà, aucun indice de dissociation, pas plus que les chlorures phosphoreux et arsénieux, dans les conditions où leur chaleur spécifique a été mesurée réellement, on est conduit à admettre que l'excès des chaleurs spécifiques du composé par rapport à ses composants, dans les cas de cette espèce, représente une sorte de *transformation du gaz, laquelle en précède la décomposition.*

14. Cependant, à partir d'une température voisine du rouge vif, la décomposition réelle de l'acide carbonique commence, et l'expression théorique donnée plus haut pour sa chaleur spécifique ne semble plus devoir être appliquée qu'à la fraction du gaz carbonique non décomposée, le surplus acquérant les chaleurs spécifiques de l'oxyde de carbone et de l'oxygène (*voir* p. 69).



15. On voit, en outre, que la *chaleur de combinaison qui répond à la portion des deux composants réellement combinés,* soit avant, soit pendant la période de dissociation, *ne saurait, dans aucun cas, être regardée comme une constante;* c'est-à-dire comme ayant toujours la même valeur, pour un même poids du composé réellement formé. Loin de là, elle devra diminuer sans cesse, à mesure que la température s'élève.

Toutes ces déductions se rapportent à une réaction opérée avec condensation, sous pression constante. Mais on les retrouve aussi sous volume constant.

16. *A volume constant,* la combinaison des mêmes gaz ne produit plus une condensation, mais une diminution de pression; en supposant le système gazeux ramené à sa température initiale.

Or, la chaleur spécifique des composants, à volume constant, est égale à 7,3 et indépendante de la température (sous les réserves déjà indiquées); celle du composé, prise à la température t, offre une valeur voisine de $6,4 + 0,0107\,t$.

Par suite, jusque vers 84°,

$$U > V;$$

la chaleur dégagée va donc croissant. Vers 84°, elle ne varie pas, car

$$U = V.$$

Au delà de 84°,

$$U < V.$$

C'est-à-dire que la chaleur dégagée décroît continuellement.

17. *Stabilité.* — On voit par ce qui précède que le signe de la chaleur mise en jeu dans la formation d'un composé peut changer avec la température : une même combinaison dégageant de la chaleur à la température ordinaire, tandis qu'elle en absorberait à une température plus haute. Par suite, une combinaison peut se produire directement à une certaine température et devenir impossible à une température plus haute. Ceci est une conséquence de la relation : $U - V < 0$. Elle s'accorde avec le fait bien connu que la stabilité des composés diminue en général avec la température.

18. Réciproquement, dans les cas où la relation inverse : $U - V > 0$, subsiste pendant un intervalle considérable de tempé-

rature, il peut arriver qu'une combinaison directe, impossible à basse température parce qu'elle absorberait de la chaleur, devienne au contraire possible à une température plus élevée, à laquelle la réaction dégage de la chaleur. C'est ici le cas d'un composé gazeux dont la stabilité augmente avec la température : cas exceptionnel, mais dont on connaît cependant plusieurs exemples en Chimie. J'ai examiné plus haut (p. 14) cette circonstance, qui est fort importante dans l'étude des combinaisons endothermiques.

Le changement du signe thermique d'une réaction, toutes les fois que la chaleur mise en jeu est considérable, peut d'ailleurs être produit, et même de préférence, par les changements allotropiques des éléments, changements qui en modifient l'état et la condensation moléculaire (*voir* p. 15).

19. J'ai cru utile de développer les calculs précédents, malgré les hypothèses qu'ils renferment, parce qu'il importe au progrès de la Science que toute conjecture suffisamment vraisemblable soit poursuivie jusqu'à ses dernières conséquences. Il convient seulement de présenter celles-ci avec réserve, et de les distinguer avec soin des vérités démontrées.

20. Quoi qu'il en soit, lorsqu'on se restreint à envisager les phénomènes au voisinage de la température ordinaire, il est utile de remarquer que les variations de la chaleur de combinaison Q_T, déterminée à une température T, sont faibles en général, pour les corps gazeux pris dans un intervalle de 100° à 200°; attendu qu'elles représentent une petite fraction de la valeur observée pour Q_T, cette valeur, au contraire, étant presque toujours un grand nombre. La chaleur de combinaison peut donc être regardée comme sensiblement constante dans la plupart des réactions gazeuses, tant qu'on opère entre des limites de température peu écartées et sans changement d'état physique.

21. Établissons une dernière proposition, relative aux changements de pression et de volume, produits par la combinaison chimique, proposition qui comporte diverses applications pratiques :

Lorsque deux ou plusieurs gaz réagissent directement les uns sur les autres, avec formation exclusive de produits gazeux, la chaleur dégagée est telle, qu'il y a toujours accroissement de pression, si l'on opère à volume constant; ou, ce qui revient au même, accroissement de volume, si l'on opère à pression constante.

Soient t la température développée par la réaction à volume constant;

V_0 le volume des gaz initiaux réduits à zéro et $0^m,760$;

V_1 le volume des produits.

$$\frac{V_1}{V_0} = k$$

sera la condensation.

A une température de $t°$, on aura

$$P = P_0 k (1 + \alpha t).$$

Dès lors

$$P > P_0, \qquad \text{si} \qquad + \alpha t > \frac{1}{k};$$

au contraire,

$$P < P_0, \qquad \text{si} \qquad + \alpha t < \frac{1}{k}.$$

Le premier cas se présente évidemment lorsque la condensation est égale à l'unité (chlore et hydrogène; cyanogène et oxygène, supposés produire une combustion totale); ou lorsqu'il y a dilatation (acétylène et oxygène).

Reste le cas où la réaction donne lieu à une contraction. Pour faire intervenir ici la chaleur dégagée, posons, comme plus haut : $t = \frac{Q}{C}$; la relation $P > P_0$ exige dès lors

$$1 + \frac{Q}{273\,C} > \frac{1}{k}.$$

Or l'expérience donne, dans tous les cas connus,

$$Q > 273\left(\frac{1}{k} - 1\right) C;$$

ce qui vérifie notre proposition. L'écart entre ces deux quantités est d'ordinaire très considérable.

Cette vérification est purement empirique; attendu qu'on ne connaît aucune théorie qui permette de calculer, *a priori*, soit la chaleur spécifique des corps composés à diverses températures, soit la chaleur dégagée par une réaction.

La proposition précédente étant admise dans l'hypothèse d'une combinaison totale, elle sera également vraie pour les cas de disso-

ciation. Le volume du mélange gazeux ne s'écarte guère alors de ce qu'il serait, s'il était la somme de deux fractions : l'une formée par la partie qui se combine, échauffée par la chaleur dégagée; l'autre formée par la température non combinée, maintenue à la température initiale.

§ 2. — Tableaux numériques.

Voici le Tableau des principales combinaisons où l'on a réussi à mesurer la chaleur dégagée par la combinaison des gaz, avec formation de produits gazeux.

TABLEAU I. — *Formation des gaz par l'union des éléments gazeux, les composés étant rapportés à un même volume* $22^{lit},32(1+\alpha t)$, *sous la pression normale.*

Noms.	Éléments dans l'état gazeux.	Poids moléculaire du composé gazeux.	Chaleur dégagée (Calories).
I. — *Gaz simples unis sans condensation.*			
Acide fluorhydrique	$H+F$	20	+38,5
Acide chlorhydrique	$H+Cl$	36,5	+22,0
Acide bromhydrique	$H+Br$	81	+12,3
Acide iodhydrique	$H+I$	128	+ 0,4
II. — *Gaz simples unis avec condensation.*			
Eau	H^2+O	18	+58,1
Id. vers 2000°			+50,6
Id. vers 4000°			+37,1
Ammoniaque	H^3+Az	17	+12,2
Protoxyde d'azote	Az^2+O	44	—20,6
Bioxyde d'azote	$Az+O$	30	—21,6
Acide azoteux	Az^2+O^3	76	—21,4
Acide hypoazotique (mêlé de Az^2O^4).	$Az+O^2$	46	— 2,5
» vers 200° (AzO^2).			— 7,8
Acide azotique	Az^2+O^5	108	— 1,2
Acide azotique hydraté	$Az+O^3+H$	63	+34,4
Acide hypochloreux	Cl^2+O	87	—15,1



Tableau II. — *Formation des gaz par l'union d'un élément gazeux avec un gaz composé.*

Noms.	Composants gazeux.	Poids moléculaire du composé.	Chaleur dégagée.	
Acide sulfurique	SO^2+O	80	+ 22,6	Par l'acide sulfureux.
Chlorure de sulfuryle	SO^2+Cl^2	135	+ 13,5	
Acide azoteux	$2AzO+O$	76	+ 21,8	Par le bioxyde d'azote.
Tétroxyde d'azote (mêlé de Az^2O^4)	$2AzO+O^2$	46	+ 19,1	
» vers 200°			+ 13,8	
Acide azotique	$2AzO+O^3$	108	+ 42	
Acide carbonique	$CO+O$	44	+ 68,2	Par l'oxyde de carbone.
Oxychlorure carbonique	$CO+Cl$	99	+ 18,0	
Acide cyanhydrique	$Cy+H$	27	+ 6,45	Par le cyanogène.
Chlorure de cyanogène	$Cy+Cl$	61,5	+ 1,75	
Acétylène. 1er hydrure (éthylène)	$2(CH+H)$	14×2	$+21,75\times 2$ ou + 43,5	
» 2e » (éthane ou méthyle)	$2(CH+H^2)^2$	15×2	$+40,7\times 2$ ou + 81,4	
» 3e » (formène)	$CH+H^3$	16	+ 48	
Éthylène, hydrure	$C^2H^4+H^2$	30	+ 37,9	
» chlorure et isomère	$C^2H^4+Cl^2$	89	+ 51,0 env.	
» bromure	$C^2H^4+Br^2$	188	+ 28,3	
» protoxyde { éther glycolique.	C^2H^4+O	44	+ 32,8	
» protoxyde { aldéhyde	C^2H^4+O	44	+ 65,7	
» bioxyde: acide acétique (mêlé de $C^4H^8O^4$) à 120°	$C^2H^4+O^2$	60	+126,7	
» » pur à 250°	»	60	+121,8	
Allylène. 1er hydrure (propylène)	$C^3H^4+H^2$	42	+ 43,2	
» 2e » (propane)	$C^3H^4+2H^2$	44	$+41,5\times 2$ ou + 83,1	
Propylène, hydrure	$C^3H^6+H^2$	44	+ 39,9	
» bromure	$C^3H^6+Br^2$	202	+ 28,1 env.	
» protoxyde (acétone)	C^3H^6+O	58	+ 68,2	
» bioxyde (acide propionique)	$C^3H^6+O^2$	74	+121,9	
Butylène, hydrure	$C^4H^8+H^2$	58	+ 32,4	
Formène, oxyde (alcool méthylique)	CH^4+O	32	+ 35	
Éthane » (alcool éthylique)	C^2H^6+O	46	+ 36,5	
Propane » (alcool propylique)	C^3H^8+O	60	+ 38,1	

TABLEAU III. — *Isomérie et polymérie.*

	Composants.	Poids moléculaire.	Chaleur dégagée.
Isomérie.			
Triméthylène changé en propylène.....	C^3H^6	42	+ 7,7
Térébenthène changé en citrène.......	$C^{10}H^{16}$	136	+ 17,4
Éther glycolique changé en aldéhyde....	C^2H^4O	44	+ 32,9
Éther diméthylique changé en alcool....	C^2H^6O	46	+ 8,4
Polymérie.			
Ozone..............................	O^2+O	48	— 30,7
Benzine............................	$3C^2H^2$	78	+163 ou +54,2 × 3
Styrolène..........................	$4C^2H^2$	94	+224 ou +56 × 4 env.
Diamylène..........................	$2C^5H^{10}$	140	+ 15,3

TABLEAU IV. — *Formation des gaz par l'union de deux gaz composés : Chlorhydrates et analogues.*

Noms.	Composants.	Poids moléculaire du composé.	Chaleur dégagée.
Chlorhydrate sulfurique........	SO^3+HCl	116,5	+13,35
Éther chlorhydrique.........	C^2H^4+HCl	64,5	+31,7
» bromhydrique.........	C^2H^4+HBr	109	+33,9
» iodhydrique...........	C^2H^4+HI	156	+31,4
Chlorhydrate d'amylène......	$C^5H^{10}+HCl$	106,3	+14,0
Bromhydrate................	$C^5H^{10}+HBr$	151	+13,2
Iodhydrate.............. ..	$C^5H^{10}+HI$	198	+13,4

TABLEAU V. — *Hydrates et autres.*

Noms.	Composants.	Poids moléculaire du composé.	Chaleur dégagée.
Acide azotique........................	$Az^2O^5+H^2O$	$\frac{126}{2}=63$	$+\frac{10,6}{2}=5,3$
Acide acétique.......................	$C^4H^6O^3+H^2O$	$\frac{120}{2}=60$	$+\frac{15,8}{2}=7,9$ vers 140°
Hydrate de chloral....................	$C^2HCl^3O+H^2O$	165,5?	+2,0 (composé dissocié en partie)

Noms.	Composants gazeux.	Poids moléculaire du composé.	Chaleur dégagée.
Alcool éthylique	$C^2H^4 + H^2O$	46	+16,3
Alcool propylique normal. { Propylène / Triméthylène. }	$C^3H^6 + H^2O$	60	{ +19,9 / +27,6 }
» amylique (ferment)	$C^5H^{10} + H^2O$	88	+15,4
Acide formique, vers 200°	$CO + H^2O$	46	+ 5,6 environ
Éthers.			
Éther diéthylique	$C^2H^4 + C^2H^6O$	74	+17,6
Alcalis.			
Éthylamine	$C^2H^4 + AzH^3$	45	+22,8
Diéthylamine	$2C^2H^4 + AzH^3$	73	+47,3 ou 23,6×2
Triéthylamine	$3C^2H^4 + AzH^3$	101	+68,4 ou 22,8×3
Amylamine	$C^5H^{10} + AzH^3$	87	+24,1

Ces nombres donnent lieu à des remarques intéressantes, qui seront développées dans des Chapitres spéciaux, consacrés à l'étude des proportions multiples et des substitutions, ainsi que dans le Livre des combinaisons organiques.

DEUXIÈME SUBDIVISION. — *État liquide.*

§ 1. — Notions générales.

1. La chaleur spécifique des liquides change rapidement avec la température : elle va croissant, dans tous les cas connus ; sauf le mercure, qui donnerait lieu à un très petit décroissement. En outre, ce changement n'est pas le même en général pour les composants et pour le produit d'une combinaison. De là résulte une variation de la quantité de chaleur dégagée par la combinaison elle-même, variation plus rapide d'ordinaire pour l'état liquide que pour les états gazeux et solide (voir *Essai de Méc. ch.*, t. I, p. 117).

2. L'influence de cette double condition s'exerce d'une façon fort inégale suivant les corps. Dans certains cas, où la chaleur de combinaison est faible, le signe du phénomène thermique de ce phénomène peut être changé, lorsqu'on opère à des températures

différentes. Je prendrai comme exemple de semblables variations la transformation (théorique) de l'éther en alcool :

$$C^4H^{10}O + H^2O = 2C^2H^6O.$$

Cette réaction, à 15°, dégagerait : $+0^{Cal},300$.

Or, la quantité de chaleur dégagée *diminue, à mesure que la température s'abaisse.* D'après les valeurs connues des chaleurs spécifiques :

A zéro, la chaleur dégagée est réduite à $+0,205$.

Elle devient nulle, vers $-20°$.

Au-dessous de cette température, tous les corps étant supposés liquides, la chaleur dégagée deviendrait négative; soit $-0^{Cal},200$, au voisinage de $-50°$.

Au contraire, au-dessus de 15°, la chaleur dégagée par la même réaction *augmente, à mesure que la température s'élève.* Mais elle augmente suivant une progression de moins en moins rapide : vers 110°, elle atteindrait une valeur maxima de $+0^{Cal},572$ environ;

Puis elle décroîtrait de nouveau, de façon à être réduite, vers $+130°$, à $+0^{Cal},560$, etc.

3. Sans insister autrement sur la valeur absolue de ces chiffres, je les cite surtout pour prouver que l'état liquide se prête mal à la comparaison des quantités de chaleur dégagées par les combinaisons et réactions chimiques.

En Chimie minérale, d'ailleurs, il est rare que nous possédions les données nécessaires pour exécuter le calcul de la chaleur dégagée par les corps, réduits tous dans l'état liquide. En Chimie organique, au contraire, un grand nombre de composés étant liquides à la température ordinaire, les réactions doivent être rapportées fréquemment à cet état, malgré les inconvénients théoriques d'un tel mode d'évaluation.

4. C'est à l'*état de dissolution,* forme spéciale de l'état liquide, que se rapportent la plupart de nos mesures calorimétriques, dans les conditions mêmes où elles peuvent être réalisées par expériences. Aussi a-t-on été conduit tout naturellement à comparer les quantités de chaleur dégagées par les réactions dans l'état dissous et à en déduire des rapprochements numériques. Hess, le premier, puis Andrews, Favre et Silbermann, Thomsen enfin, ont montré que les actions réciproques des acides et des bases paraissent devenir comparables dans l'état dissous : les chaleurs dégagées

ne différant pas beaucoup pour les groupes de composés analogues. Il semble donc que les divers acides, les diverses bases et les divers sels, dissous dans une grande quantité d'eau, tendent tous vers une sorte de désagrégation moléculaire pareille et caractéristique de la fonction saline (*voir* plus loin).

5. Cependant ce sont là des relations approximatives, incapables de fournir en réalité un terme général et absolu de comparaison, et cela pour le même motif déjà invoqué tout à l'heure : à savoir, parce que ces relations se modifient avec la température, en raison de l'inégalité considérable qui existe le plus souvent entre la somme des chaleurs spécifiques des dissolutions composantes et celle des produits de leur réaction.

Soit, par exemple, l'action de l'acide chlorhydrique étendu :

$HCl + 100H^2O$, et la soude étendue, $NaHO^2 + 100H^2O$, dégagent vers 50° : $+12^{Cal},60$. Or, c'est précisément la même quantité de chaleur que développe l'union du même acide, à la même température, avec l'ammoniaque étendue : $AzH^3.H^2O + 100H^2O$.

Mais ce rapprochement ne subsiste pas à d'autres températures. En effet, à mesure que l'on se rapproche de zéro, la réaction du même acide dégage avec la soude, dans les mêmes conditions de concentration, une quantité de chaleur qui atteint à cette limite : $+14^{Cal},70$;

Au contraire, avec l'ammoniaque, la chaleur dégagée par l'acide chlorhydrique décroît, très faiblement d'ailleurs, à mesure que la température s'abaisse, de façon à être réduite, vers zéro, à $+12^{Cal},50$.

Par opposition, à mesure que la température monte vers 100°, avec la soude et l'acide chlorhydrique, toutes choses égales d'ailleurs, la chaleur dégagée diminue jusqu'à $+10^{Cal},50$;

Avec l'ammoniaque et le même acide aux mêmes températures, la chaleur dégagée va à l'inverse en croissant, de façon à atteindre à 100° : $+12^{Cal},70$.

En d'autres termes, la chaleur de formation du chlorure de sodium dissous varie de $14^{Cal},7$ à $10^{Cal},5$; soit près de moitié de la plus petite valeur, entre zéro et 100°; tandis que la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque dissous demeure à peu près constante.

§ 2. — Tableaux numériques.

Voici les Tableaux de la chaleur dégagée par les principales combinaisons liquides, formées au moyen de composants liquides, qui aient été étudiées calorimétriquement jusqu'à ce jour.

Soit d'abord la chaleur de combinaison des corps sous les trois états gazeux, liquide et solide, ce qui fournit des termes de comparaison intéressants. Nous ne connaissons qu'un seul exemple de ce genre, où les mesures aient été faites.

Acide azotique anhydre et eau.

$$Az^2O^5 + H^2O = 2AzO^3H.$$

	Cal
État gazeux	+10,6
État liquide	+10,6
État solide	+15,4

Dans cet exemple, 1 molécule du corps anhydre et 1 molécule d'eau fournissent 2 molécules du corps hydraté : il n'y a pas changement du nombre de molécules. On remarquera que les chiffres relatifs à l'état gazeux et à l'état liquide sont les mêmes. Pour l'état solide, la chaleur de combinaison est moitié plus forte.

Donnons maintenant trois exemples, relatifs aux deux états gazeux et liquide.

ISOMÉRIE.

Éther glycolique. C^2H^4O, changé en *aldéhyde*.

État gazeux	$+32^{Cal},9$
État liquide	$+32^{Cal},8$

Le nombre de molécules ne change pas.

POLYMÉRIE.

Diamylène, formé avec l'*amylène*.

$$2C^5H^{10} = C^{10}H^{20}.$$

État gazeux	$+15^{Cal},3$
État liquide	$+11^{Cal},8$

Ici la chaleur dégagée est plus forte pour l'état gazeux; mais l'excès est dû en majeure partie au changement du nombre de molécules, 2 étant réduites à 1.

Dans les exemples suivants, le changement du nombre de molécules est le même.

HYDRATATION.

Alcool amylique.

$$C^5H^{10} + H^2O = C^5H^{12}O.$$

État gazeux	$+15^{Cal},4$
État liquide	$+10^{Cal},1$

Hydrate de chloral.

$$C^2HCl^3O + H^2O = C^2HCl^3O.H^2O.$$

État gazeux	$+2^{Cal},0$
État liquide	$+7^{Cal},3$

Mais ces deux exemples ne sont pas comparables, l'hydrate de chloral étant en grande partie dissocié à l'état gazeux; ce qui diminue la chaleur de combinaison.

La différence entre les deux états pour l'alcool amylique, c'est-à-dire l'excès relatif à l'état gazeux, répond à la diminution du nombre de molécules gazeuses.

Voici enfin un exemple où le nombre de molécules ne change pas théoriquement.

Acide acétique formé par son anhydride.

$$C^4H^6O^3 + H^2O = 2C^2H^4O^2.$$

État gazeux	$+15^{Cal},8$
État liquide	$+13^{Cal},1$

Ici encore intervient une complication, le nombre relatif à l'état gazeux étant trop fort, à cause de la condensation anormale de la vapeur acétique. En tenant compte de cette circonstance, les deux nombres se rapprocheraient de l'identité, comme dans le cas de l'anhydride azotique.

Ces exemples sont les seuls que j'aie réunis pour la comparaison complète des chaleurs de combinaison dans l'état gazeux et dans l'état liquide.

Mais il existe un certain nombre de cas où l'on peut comparer la chaleur dégagée dans une réaction telle que le nombre des molé-

cules liquides soit le même pour l'état initial et pour l'état final. Soit, par exemple, la formation de l'alcool au moyen de l'éthylène gazeux et de l'eau

$$C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O.$$

Si l'on calcule cette formation pour l'état gazeux de tous les corps réagissants, elle dégage $+16^{Cal},3$. On peut aussi la calculer pour l'état liquide de l'eau, H^2O, et de l'alcool, C^2H^6O, l'éthylène demeurant gazeux. On trouve ainsi le même nombre : $+16^{Cal},3$.

En Chimie organique, on peut citer un certain nombre de cas analogues, où l'état des différents corps n'est pas le même, mais où le nombre des molécules liquides demeure le même, dans l'état initial et dans l'état final. Or, étant données ces conditions, l'observation prouve que d'ordinaire la chaleur dégagée est également identique, ou presque identique, même lorsqu'il apparaît ou disparaît un certain nombre de molécules gazeuses, au moment du passage de l'état initial à l'état final.

On peut enfin comparer la chaleur de formation des composés pour l'état liquide et pour l'état solide de tous les corps réagissants. J'en ai déjà signalé plus haut un exemple pour l'acide azotique. L'histoire des hydrates secondaires en fournit quelques autres.

Acide sulfurique.

$$SO^4H^2 + H^2O = SO^4H^2.H^2O.$$

État solide .... $+7^{Cal},6$ État liquide .... $+6^{Cal},1$

Phénylhydrazine.

$$2C^6H^8Az^2 + H^2O = 2C^6H^8Az^2.H^2O.$$

État solide ...... $+1^{Cal},55$ État liquide...... $+0^{Cal},37$

On voit que les différences ne sont pas très grandes dans ces exemples, malheureusement peu nombreux.

Ces comparaisons étant faites, examinons spécialement la formation des composés liquides, par l'union de composants liquides. Avec les composés binaires, on en connaît seulement trois exemples, tous relatifs à des bromures.

Noms.	Éléments.	Poids moléculaire.	Chaleur dégagée.
			Cal
Bromure de soufre......	$S^2 + Br^2$	224	+ 2,6
Bromure phosphoreux...	$P + Br^3$	271	+45,0
Bromure stannique	$Sn + Br^4$	438	+96,6

Les exemples sont plus nombreux dans le groupe des hydrates.

Formation des hydrates liquides par l'union de l'eau avec les acides et autres composants liquides.

Noms.	Composants.	Poids moléculaire.	Chaleur dégagée.
Acide azotique......	$Az^2O^5 + H^2O$	$63\times2 = 126$	$+10,6$ Cal ou $5,3\times2$ Cal
Hydrate secondaire..	$AzO^3H + 2H^2O$	99	$+5,0$
Autre hydrate second.	$AzO^3H + 6,5H^2O$	180	$+7,0$
Acide acétique.......	$C^4H^6O^3 + H^2O$	60×2	$+13,9$ ou $6,9\times2$
Acide sulfurique : hydrate secondaire...	$SO^4H^2 + H^2O$	116	$+6,1$
Hydrate chlorhydrique secondaire.........	$HCl.2H^2O + 4,5H^2O$	153,5	$+4,9$
Hydrate bromhydrique secondaire.........	$HBr.2H^2O + 2,5H^2O$	153	$+3,3$
Hydrate iodhydrique secondaire.........	$HI.3H^2O + 1,5H^2O$	209	$+1,4$
Hydrate de chloral...	$C^2HCl^3O + H^2O$	136	à 46° $+7,3$; à 96°,5 $+6,2$

Ces Tableaux donnent lieu aux remarques suivantes :

Influence de la température. — Avec l'hydrate de chloral, la chaleur de combinaison relative à l'état liquide varie rapidement; elle décroît, à mesure que la température s'élève. Elle est triple de la chaleur de combinaison relative à l'état gazeux ($+2,0$) : probablement à cause de l'état de dissociation partielle du composé dans ce dernier état.

Hydrates successifs. — La chaleur dégagée par l'union de chaque équivalent d'eau va en diminuant, à mesure que la proportion d'eau déjà combinée est plus considérable.

$\frac{1}{2}(Az^2O^5 + H^2O)$ dégage.............	$+\frac{10,6}{2} = 5,3$ Cal
$AzO^3H + 2H^2O$....................	$+1,25\times4$
$AzO^3H.2H^2O + 4,5H^2O$............	$+0,22\times9$

Hydrates analogues. — La chaleur de formation des hydrates secondaires des trois hydracides dégage, pour chaque équivalent

d'eau additionnelle, des nombres qui ne sont pas fort éloignés les uns des autres, soit :

	Cal
Avec HCl	+ 1,09
» HBr	+ 1,32
» HI	+ 0,80

Cependant le dernier chiffre est sensiblement plus faible que les deux autres.

La formation de l'hydrate de chloral dégage à peu près la même quantité de chaleur que celle de l'hydrate sulfurique secondaire, soit pour H^2O : + 7,2 à + 6,2; au lieu de + 6,2.

La chaleur d'hydratation des acides anhydres surpasse celle des hydrates secondaires, pour un même nombre d'équivalents d'eau. Mais les différences s'effacent, si l'on envisage le composé total.

4. Les *combinaisons organiques* offrent de nombreux exemples de réactions rapportées à l'état liquide. Telles sont : la formation des éthers, des dérivés nitrés, de divers alcalis, etc. Elles seront examinées dans un autre Livre.

TROISIÈME SUBDIVISION. — *Chaleurs de combinaison rapportées à l'état solide.*

§ I. — Notions générales.

1. La chaleur dégagée dans la formation des composés solides, au moyen de composants solides, est sensiblement indépendante de la température, toutes les fois que celle-ci varie seulement entre des limites qui ne surpassent pas 100 à 200 degrés.

2. Ce théorème résulte (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 120) : d'une part, de la variation lente des chaleurs spécifiques solides pour de tels intervalles; et, d'autre part, de la relation qui existe entre la chaleur spécifique moléculaire d'un composé solide et celle de ses composants. La première étant approximativement la somme des deux autres, il en résulte que le terme U — V, qui exprime la variation de la chaleur de combinaison, est nul ou très petit, pour les intervalles de température de l'ordre de ceux que nous envisageons ici.

3. Les variations de la chaleur de combinaison avec la tempé-

rature sont au contraire, le plus souvent, très grandes et très rapides pour l'état liquide et pour l'état dissous (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 118, 122, 352).

4. En raison de ces circonstances, la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide fournit des termes de comparaison mieux définis, que si on la rapportait à l'état liquide ou dissous. Elle partage cet avantage avec l'état gazeux; mais elle peut être mesurée par expérience dans des cas bien plus nombreux que la chaleur de combinaison rapportée à l'état gazeux. L'importance de la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide est surtout capitale, quand il s'agit des réactions salines : je l'ai montré en discutant les déplacements réciproques des acides et des bases, et les doubles décompositions, dans le second Volume de mon *Essai de Mécanique chimique*. Je renverrai le lecteur à une multitude de faits relatifs à la Statique chimique, qui s'y trouvent réunis et discutés.

Les nombres connus à cet égard, étant donnés dans les Tableaux qui figurent à la fin du présent Volume, nous ne les reproduirons pas ici. Nous y examinerons leurs rapports avec les proportions multiples des combinaisons, et avec les substitutions, dans des Chapitres spéciaux. Nous traiterons également à part la formation des sels solides et celle de leurs hydrates, des acides et des sels doubles.

Toutes ces relations numériques sont d'une haute importance. Il suffit en ce moment de les signaler.

CHAPITRE V.

SUR QUELQUES FORMULES GÉNÉRALES QUI EXPRIMENT LES RAPPORTS ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS ET LEUR COMPOSITION CHIMIQUE.

En général, les variations d'une fonction tendent à devenir proportionnelles aux variations de la variable dont elle dépend, toutes les fois que ces variations sont très petites. Cet énoncé résulte du théorème de Taylor. En d'autres termes, si la valeur numérique d'une fonction quelconque de la variable t, par exemple, est exprimée par un développement en série

$$f(t) = a + bt + ct^2 + \dots,$$

et si les variations de t sont petites, la variation de la fonction tend à se réduire à une expression du premier degré, qui est celle de sa dérivée

$$df = b\,dt.$$

Cette expression suffit entre des limites assez étendues, toutes les fois que l'une des variables exerce une influence prépondérante; même lorsque la fonction dépend, comme il arrive d'ordinaire dans les Sciences naturelles, de plusieurs variables.

Une multitude de lois physiques et chimiques approximatives ne sont autre chose que les traductions spécialisées de l'énoncé précédent. Si elles ne définissent pas la nature de la fonction fondamentale, elles rendent cependant de grands services dans la prévision des propriétés des corps et dans une multitude d'autres applications.

Telles sont notamment les lois concernant les propriétés qui dépendent des masses relatives des corps comparés, et qui expriment les changements et travaux accomplis dans l'acte de la combinaison, lorsque l'on compare une série de corps similaires. Ces lois se présentent particulièrement dans le cas où les transformations

répondent à des quantités de chaleur, c'est-à-dire à des travaux moléculaires, peu considérables [1].

Je citerai, par exemple, les changements de volume; le volume moléculaire des composés, pris à l'état solide et même à l'état liquide, étant voisin de la somme de ses composants, lorsque la quantité de chaleur dégagée est très faible. Dans ce cas, les variations du volume tendent souvent à demeurer proportionnelles à cette quantité de chaleur.

Les pouvoirs réfringents spécifiques des liquides obéissent à la même relation.

Les changements de points d'ébullition croissent proportionnellement dans les corps homologues, formés les uns au moyen des autres avec des dégagements de chaleur peu considérables, et, en général, dans toute série de corps formés en vertu d'une même équation collective.

Durant le cours du présent Ouvrage, nous rencontrerons un grand nombre de relations analogues, et il sera facile à chacun de les multiplier, en établissant des rapprochements nouveaux. Voilà pourquoi il a paru utile de signaler d'abord le principe général qui préside à toutes ces relations.

---

(1) *Sur les propriétés physiques des corps conjugués* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVIII, p. 322; 1856).



CHAPITRE VI.

RELATIONS ENTRE LA MASSE CHIMIQUE DES ÉLÉMENTS ET LA CHALEUR DE FORMATION DE LEURS COMBINAISONS.

§ 1. — Notions générales.

Quelles relations existent entre les *masses chimiques élémentaires,* désignées sous le nom de *poids équivalents,* ou *poids atomiques,* et les quantités de chaleur dégagées, c'est-à-dire les travaux moléculaires accomplis dans la combinaison chimique? C'est là un des sujets les plus dignes d'exciter la curiosité. En effet, si nous pouvions établir quelque relation générale de cette nature, de l'ordre de celle qui caractérise les attractions à distance entre les astres, la Mécanique chimique ferait un pas tout à fait décisif, et il deviendrait possible de la réduire en science mathématique, ainsi que l'on a réussi à le faire pour l'Astronomie. Un tel état de choses est encore loin de nous. La loi qui exprimerait les travaux accomplis par le rapprochement de deux molécules chimiques hétérogènes, en fonction de leur masse, de leur température et de leur distance, n'est ni connue, ni même soupçonnée. Peut-être sa découverte implique-t-elle celle de cette autre fonction, plus générale, qui comprendrait tous les corps simples dans une équation commune, réduisant leurs états divers aux formes multiples et prévues d'une matière unique en principe, mais différenciée par le mode de groupement de ses parties et par la nature des mouvements dont elles sont animées (*voir* plus haut, p. 168).

L'étude approfondie des propriétés physiques et chimiques des masses élémentaires, qui constituent nos corps simples actuels, tend chaque jour davantage à les assimiler, non à des atomes indivisibles, homogènes et susceptibles d'éprouver seulement des mouvements d'ensemble, mais à des édifices fort complexes, doués d'une architecture spécifique et animés de mouvements intestins très variés. L'observation seule pourra nous révéler la structure de semblables systèmes.

A ce point de vue, je me propose d'examiner ici quelles relations existent entre les proportions multiples des éléments combinés et les quantités de chaleur dégagées lors de leur combinaison. Je passerai d'abord en revue diverses hypothèses faites à cet égard, depuis le temps de Lavoisier jusqu'à notre époque. Je rappellerai ensuite à quelles conditions d'état physique doivent satisfaire les déterminations numériques, pour que les résultats soient purgés de toute influence accessoire, attribuable aux changements d'état individuels; puis j'énumérerai tous les faits connus en Chimie minérale, sans y faire aucune sélection, afin de discuter la question avec impartialité et en dehors de toute idée préconçue.

Cette question a déjà été l'objet de ma part de nombreux travaux, publiés notamment dans ma *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société chimique de Paris en 1863; dans les *Annales de Chimie et de Physique* (*Sur quelques relations générales entre la masse chimique des éléments, etc.*, 5ᵉ série, t. XXI, p. 386; 1880) et dans divers Mémoires, consacrés à l'étude de la chaleur de formation des carbures d'hydrogène, à celle des éthers, des aldéhydes et des acides, etc. Mais la multiplication des faits observés depuis une quinzaine d'années fournit aujourd'hui les données nécessaires pour un examen nouveau, plus précis et plus développé.

Nous le ferons pour les divers états des corps : état gazeux, état solide, état dissous, tous les corps qui interviennent, tant comme éléments que comme composés, étant envisagés sous le même état : ce qui permet des comparaisons plus rigoureuses. Je présente d'ailleurs les rapprochements qui suivent, non à titre de lois proprement dites, mais à titre de généralités, propres à manifester certaines influences qui concourent à déterminer la grandeur de la chaleur dégagée, c'est-à-dire la grandeur des travaux accomplis dans l'acte de la combinaison chimique.

Voici quelles sont les questions examinées dans les paragraphes successifs du Chapitre actuel :

§ 2. — L'énergie des éléments isolés.

On s'est demandé autrefois si la chaleur dégagée dans l'union de deux éléments ne préexistait pas, à l'état matériel en quelque sorte, dans chacun d'eux. Le gaz oxygène, disait Lavoisier, résulte de l'union de la matière de l'élément oxygène avec la matière de la chaleur, matière appelée *calorique*. Celle-ci aurait formé une sorte d'atmosphère autour de chaque molécule d'oxygène; atmosphère variable avec la température et qui pourrait même lui être proportionnelle, si l'on admettait que les corps pris au zéro absolu ne renferment plus aucune quantité de chaleur.

Dans ce cas, le dégagement de la chaleur serait corrélatif avec l'oxydation; ce que Lavoisier regardait comme une loi fondamentale. Mais on a reconnu depuis que les combinaisons, la formation des hydracides notamment, pouvaient avoir lieu avec dégagement de chaleur, même avec d'autres éléments que l'oxygène.

L'explication précédente s'adapte aisément à ces nouveaux phénomènes, à la condition de l'étendre aux deux éléments qui entrent en combinaison. Admettons, en effet, l'existence d'une atmosphère de calorique autour d'un élément susceptible d'être uni avec l'oxygène : au moment de la combinaison, le rapprochement des molécules élémentaires, deux à deux, donnera lieu à la déperdition d'une partie de la matière calorifique, et ce sera là l'origine de la chaleur dégagée; elle proviendra à la fois des deux éléments. Si l'on regarde ces atmosphères de matière éthérée comme de nature électrique, ainsi que le faisaient les savants dans la première moitié de ce siècle, le dégagement d'électricité, produit au moment de la combinaison, s'expliquera de la même manière.

D'après cette hypothèse, la chaleur développée dans les combinaisons aurait une origine matérielle; tout ou partie du calorique inhérent à chaque élément, se dégageant au moment de chacune des combinaisons successives que chaque élément peut engendrer. Chaque élément posséderait ainsi une énergie totale absolue, indépendante de sa masse pondérale, mais également déterminée.

Cependant, dans ce système, une première réserve est nécessaire. L'énergie spécifique des éléments ne saurait être regardée comme identique avec la chaleur acquise par les mêmes éléments, depuis le zéro absolu jusqu'à la température actuelle. En effet, cette dernière quantité est connue; elle a pour mesure le produit de la chaleur spécifique de chaque élément par la température actuelle. D'après les lois connues des gaz, ce produit, rapporté au poids d'un atome, serait sensiblement le même pour tous les éléments gazeux et il aurait une valeur déterminée, facile à calculer et qui ne saurait être évaluée comme supérieure à un certain chiffre, même en y comprenant les chaleurs de fusion et de vaporisation. Ces dernières vont d'ailleurs en diminuant, à mesure que s'abaisse la température absolue des changements d'état.

Or la valeur totale de l'énergie, immanente à chaque élément et évaluée par ce procédé, demeure comprise entre des limites fort inférieures à la chaleur de combinaison des gaz simples, tels que l'hydrogène, uni à volume constant, soit au chlore, soit à l'oxygène.

Il y a plus : les gaz formés sans condensation, tels que le gaz chlorhydrique, devraient renfermer à peu près la même énergie que leurs éléments, à toute température voisine de la température ordinaire. La chaleur dégagée dans la formation de ce gaz — laquelle s'élève à 22000^{cal} et conserve une valeur constante entre ces limites — serait donc inexplicable. Il en est de même des composés solides, tels que les iodures métalliques et les bromures, dont la chaleur spécifique est égale approximativement à la somme de celles de leurs éléments solides.

Cette difficulté a été aperçue dès la fin du siècle dernier, lorsque l'on cherchait à déterminer le zéro absolu, d'après la quantité de chaleur dégagée dans les changements d'état des corps, divisée par la différence des chaleurs spécifiques des corps, comparés sous leurs états successifs.

C'est pourquoi, dans cet ordre de considérations, il serait nécessaire d'admettre que le chlore et l'hydrogène gazeux renferment, même au zéro absolu, une réserve de chaleur considérable, égale ou supérieure à 22000^{cal}, pour ces deux éléments réunis. De même les iodures métalliques solides, comparés à leurs éléments solides.

Sous le bénéfice d'une hypothèse de ce genre, on peut comparer les chaleurs dégagées par les combinaisons des éléments, pris deux à deux, et assigner, d'après l'ensemble de ces comparaisons, des limites nécessaires à la réserve maximum d'énergie contenue dans chacun d'eux.

Mais ici se présente une nouvelle objection : en effet, il paraît difficile d'appliquer un ordre semblable de considérations aux combinaisons endothermiques, telles que le bioxyde d'azote, lequel est formé par l'azote et l'oxygène, combinés à volumes égaux, avec une *absorption* de chaleur de 21600^{cal}; absorption presque égale, mais de signe contraire, à la chaleur de combinaison dégagée par la formation du gaz chlorhydrique.

Je n'insisterai pas davantage : car cet ordre de considérations repose sur une notion aujourd'hui abandonnée en Mécanique, à savoir que l'énergie immanente dans un système y préexiste sous forme matérielle, dans l'état initial des composants *isolés*. En réalité, l'énergie mise en jeu dans une transformation représente la somme des travaux accomplis, depuis l'état initial jusqu'à l'état final du système formé par l'*ensemble* des composants. Or, ces travaux ne sont pas assimilables à une masse matérielle : ils ne préexistent pas plus dans les composants isolés que le travail accompli par une chute d'une certaine masse d'eau, tombant d'une certaine hauteur, ne préexistait sous forme matérielle, dans le bief renfermant cette masse d'eau immobile. Ce travail a été créé tout entier dans le cours de la transformation, et par le fait même du mouvement. De même la chaleur dégagée par l'union du chlore et de l'hydrogène est engendrée dans l'acte qui précipite les molécules du chlore sur celles de l'hydrogène ; mais elle ne préexistait pas dans ces éléments isolés.

Ainsi, s'il est incontestable que chaque élément intervient dans les phénomènes chimiques avec une masse pondérable déterminée (poids atomique), par contre, on ne saurait admettre que l'énergie totale dépensée dans la réunion de deux éléments préexiste au sein de chacun d'eux séparément et qu'elle puisse y être définie par une constante comparable à son poids. En réalité, la notion même de l'énergie chimique est définie par le passage de l'ensemble de ces deux éléments, depuis un certain état initial jusqu'à un certain état final.

§ 3. — Les modules de substitution.

Cependant cela ne veut pas dire qu'il n'existe point, au moins pour certains groupes de composés, de constantes ou coefficients thermiques, caractéristiques, non plus des combinaisons elles-mêmes, mais de leurs différences, c'est-à-dire des substitutions. En effet, d'une part, si nous remplaçons, dans les iodures métalliques dissous, l'iode par le chlore, ou par le brome ; ou bien, dans les bromures, le brome par l'iode ; l'observation prouve que cha-

cune de ces substitutions répondra en général à un dégagement de chaleur également déterminé, à peu près indépendant de la nature du métal.

D'autre part, la substitution d'un métal à un autre, toujours dans un sel dissous, répond en général à un dégagement de chaleur également déterminé, indépendamment de la nature des éléments associés du métal, des éléments halogènes, par exemple.

Dès lors, nous pourrons représenter la chaleur dégagée dans la formation d'un sel dissous quelconque par la somme de deux constantes, l'une caractéristique du métal, l'autre de l'élément halogène. Tels sont les *modules* de substitution, proposés par Favre et Silbermann, lesquels ne comportent, dans 'étude des sels stables, qu'un petit nombre d'exceptions (les sels de mercure, par exemple).

Ce n'est pas tout : au lieu d'un sel binaire, envisageons un composé salin ternaire, toujours sous la forme dissoute : nous aurons les mêmes modules que précédemment pour les substitutions métalliques. Quant aux modules relatifs aux éléments halogènes, ils seront remplacés par des modules propres au groupe total des éléments associés au métal, c'est-à-dire aux *ions*, tels qu'on les envisage en électrolyse. La chaleur dégagée dans la formation des sels dissous pourra être ainsi représentée d'une manière générale. Nous reviendrons ailleurs sur ces relations; mais, pour le moment, il suffit de répéter qu'elles s'appliquent seulement aux sels dissous, et même aux sels stables en particulier; les sels des acides faibles et ceux des bases faibles présentant des chaleurs de formation variables suivant la proportion de l'eau, à cause de l'action dissociante exercée par ce dissolvant.

En tout cas, les modules de substitution répondent aux combinaisons des acides et des bases, dans l'état dissous; c'est-à-dire à un ensemble de phénomènes complexes, où interviennent non seulement les éléments, mais aussi l'action chimique proprement dite de l'eau, formant des hydrates, et l'action physico-chimique de l'eau, jouant le rôle de dissolvant. Insistons enfin sur ceci, qu'une portion seulement de l'énergie immanente dans les éléments se trouve dépensée dans ces conditions.

Poursuivons maintenant l'examen de divers problèmes, relatifs à la chaleur de combinaison.

§ 4. — Recherche de constantes communes à toutes les réactions.

Les quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques ne seraient-elles pas les multiples d'une même unité, qui devrait se retrouver dans toutes les réactions? Cette supposition tire son origine des idées de Lavoisier sur le rôle de l'oxygène dans la production de la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques (p. 198). Soulevée par Welter dès 1821, à l'occasion des chaleurs de combustion, et réveillée par les expériences de Dulong sur les deux degrés d'oxydation de l'étain, elle a été depuis agitée par Hess, par Favre et Silbermann, en dernier lieu par M. Thomsen. Aucun raisonnement *a priori* n'établit la probabilité d'une telle relation. C'est donc un problème purement empirique.

Examinons en particulier la question de savoir si un même poids d'oxygène ne dégage pas la même quantité de chaleur, en se combinant à différents corps combustibles : d'où résulterait, comme cas spécial, une certaine proportionnalité entre la chaleur dégagée et le nombre d'atomes d'oxygène fixés sur une même substance. Cette idée, je le répète, est déjà en germe dans Lavoisier et elle offre une étroite parenté avec celles qui ont été discutées dans les paragraphes précédents.

Mais la première hypothèse ne tarda pas à être démentie par l'expérience. En effet, la chaleur dégagée par un même poids d'oxygène, tel que 16^{gr}, uni aux différents éléments, varie de $+92^{Cal}$ à $-21^{Cal},6$, dans la série des métalloïdes; elle varie pareillement de $+34^{Cal}$ à -4^{Cal}, dans la série des métaux, en affectant une multitude de valeurs intermédiaires. La chaleur de combinaison de 1^{gr} d'hydrogène, d'autre part, n'est pas davantage fixe ; car elle varie depuis $+38^{Cal},5$ (formation de l'acide fluorhydrique gazeux) et même $+50^{Cal},3$ (le même acide dissous); jusqu'à -29^{Cal} (formation de l'acétylène, de l'hydrogène antimonié), et même $-55^{Cal},2$ (acide azothydrique).

Cependant, il est resté de ces comparaisons l'idée de rechercher si, parmi les quantités de chaleur dégagées dans les phénomènes chimiques, il n'existerait pas quelque constante générale, dont les multiples formeraient des valeurs communes à tous. La réalité d'une semblable constante a été parfois affirmée par des personnes qui la tiraient du rapprochement de nombres obtenus dans des

conditions non comparables, c'est-à-dire en négligeant de tenir compte des diversités de l'état physique des corps.

Mais si l'on cherche à réduire les valeurs observées à des conditions plus rigoureuses, on reconnaît que l'hypothèse ne saurait résister un seul instant à la comparaison des chiffres observés. C'est uniquement dans quelques cas particuliers, où les états sont comparables et où les éléments appartiennent à une même famille, tels que la combinaison de l'hydrogène avec les gaz halogènes, avec formation de composés gazeux sans condensation, que l'on peut entrevoir quelque indice d'une relation de ce genre. Citons ces exemples :

		Cal	Différence.
H + F = HF gaz, dégage	....	+38,5	
			+16,5
H + Cl = HCl »	....	+22,0	
			+ 9,7
H + Br gaz = HBr »	....	+12,3	
			+11,9
H + I gaz = HI »	....	+ 0,4	

On entrevoit ici, dans la suite des quantités de chaleur, la progression arithmétique suivante : 0 : 10 : 20 : 40 ; progression qui exprimerait en quelque sorte l'affinité croissante de l'hydrogène pour les éléments halogènes, depuis l'iode jusqu'au fluor. Si l'on ajoute que les poids atomiques des éléments,

soit 19 : 35,5 : 80 : 127,

varient à peu près suivant la progression

1 : 2 : 4 : 6,

on reconnaîtra que, pour les trois premiers termes, la chaleur dégagée est aussi à peu près en raison inverse des poids atomiques.

Ces rapprochements sont-ils fortuits? Ou bien, les nombres observés s'y conformeraient-ils exactement, s'il était possible d'écarter toute cause perturbatrice ?

Poursuivons cette discussion. On est conduit à se demander si la relation cherchée n'existerait pas : soit entre les températures, soit entre les volumes, soit entre les pressions des trois gaz, au moment de leur formation ; c'est-à-dire en supposant qu'ils conservent toute la chaleur dégagée par la réaction des éléments. Les changements de volume, par exemple, sont-ils régis dans ce cas par quelque loi analogue à la loi de Gay-Lussac, loi observée lorsque les combinaisons gazeuses sont ramenées, au contraire, à la même température et à la même pression?

En fait, on trouverait, d'après les quantités de chaleur dégagées et en supposant invariable la chaleur spécifique des hydracides.

	Températures à pression constante.
Pour HCl	+3235°
Pour HBr	+1809
Pour HI	+ 50

Les relations de proportionnalité sont plus éloignées d'être ainsi vérifiées que si l'on compare directement les quantités de chaleur, et il en est de même des volumes calculés à pression constante, et des pressions à volume constant. Mais la base même de ces calculs est trop douteuse pour qu'il convienne de les pousser plus loin.

En tout cas, c'est dans la formation de l'acide fluorhydrique que l'hydrogène dégage le plus de chaleur, parmi toute la liste de ses combinaisons. Ce chiffre, disons-le encore une fois, ne représente pas l'énergie totale de l'hydrogène isolé, mais l'énergie mise en jeu par le système des deux éléments, hydrogène et fluor, envisagés dans leur ensemble.

§ 5. — Conditions physiques essentielles dans les comparaisons thermochimiques.

Rappelons, avant d'aller plus loin, quelles conditions physiques essentielles doivent être observées dans les comparaisons thermochimiques; conditions souvent méconnues par les personnes qui se bornent à rapprocher des nombres dissemblables, sans en définir la véritable signification, au double point de vue physique et chimique.

En effet, dans toute transformation, il convient de distinguer le phénomène chimique en soi, c'est-à-dire le changement survenu dans l'état atomique, combinaison ou décomposition, et les phénomènes physiques qui accompagnent ce changement; c'est-à-dire les changements d'état, tels que la condensation des gaz, ou la vaporisation des liquides, la solidification des liquides, ou la fusion des solides; enfin, dans l'état solide même, la structure amorphe, ou bien les diverses structures cristallines. Il convient d'ajouter encore l'intervention des dissolvants, et spécialement celle de l'eau

en général, dont l'action physico-chimique propre s'ajoute aux autres réactions.

Pour comparer les phénomènes chimiques dans toute leur pureté, il conviendrait enfin de les rapporter à la température de zéro absolu et, à l'état solide de tous les corps réagissants (*voir* ce Volume, p. 17: *Le principe du travail maximum et l'entropie*).

A défaut de cette condition théorique, on peut rapporter les réactions à l'état solide, vers la température ordinaire; les valeurs observées paraissant alors voisines des valeurs théoriques, d'après la relation générale qui existe entre les chaleurs spécifiques des éléments et celle de leurs composés, ainsi qu'il a été dit en son lieu (p. 136).

Les réactions peuvent être également rapportés à l'état gazeux, à volume constant, pour tous les corps, composants et composés; attendu que, dans cet état, les propriétés physiques de tous les corps demeurent comparables et indépendantes du travail extérieur; ce qui permet d'y rechercher des relations communes.

Au contraire, la comparaison entre les corps envisagés tous dans l'état liquide est moins sûre; à cause des grandes diversités individuelles qui existent entre les chaleurs de fusion, de volatilisation, ainsi qu'entre les chaleurs spécifiques des liquides.

Quant à l'état dissous, le plus facile à réaliser dans la plupart des cas, par contre, c'est le moins favorable de tous pour la théorie; parce qu'il fait intervenir en proportion illimitée un nouveau composant, l'eau ordinaire, dont l'action véritable a donné et donne encore lieu à toutes sortes de discussions.

En tout cas, il convient toujours de rapporter, par le calcul, les chaleurs de réaction à un même état des corps, si l'on ne veut pas troubler les comparaisons par l'introduction de quantités de chaleur attribuables à des causes d'ordre physique, étrangères à la combinaison chimique proprement dite. C'est seulement dans les cas où les quantités de chaleur dégagée sont extrêmement grandes, que l'influence des chaleurs de vaporisation et de fusion peut devenir négligeable.

Ce n'est pas tout : il convient, en outre, de tenir compte des états spéciaux des éléments. En effet, ces éléments existent souvent sous plusieurs états allotropiques distincts, et leurs combinaisons peuvent aussi affecter divers états isomériques. Il faut alors rapporter les comparaisons à un état similaire des composants que l'on compare, ainsi qu'à des états similaires des composés comparés : similitude qui ne peut d'ordinaire être clairement assignée que

pour les corps gazeux; ou bien pour les corps cristallisés sous des formes isomorphes; ou bien enfin dans certaines études de Chimie organique, spécialement pour les corps homologues.

Ces notions étant définies, nous allons procéder à l'étude thermochimique des corps formés suivant la loi des proportions multiples.

§ 6. — Proportions multiples. — État gazeux.

En général, la chaleur dégagée par les combinaisons successives de deux éléments, ou de deux corps déjà composés, va en diminuant plus ou moins rapidement, à mesure que l'un des éléments s'accumule. C'est ce qui résulte de l'examen de tous les faits observés.

1. *Azote.* — Soient d'abord les combinaisons oxygénées du bioxyde d'azote.

Je débuterai par ce composé, parce qu'il fournit les exemples les plus simples qui soient connus de combinaisons susceptibles d'être réalisées directement (sauf la dernière).

Acide azoteux......	$2AzO + O = Az^2O^3$ gaz, dégage...	+21,8	+16,4
Tétroxyde d'azote...	$2AzO + O^2 = Az^2O^4$ gaz, vers 26°..	+38,2	+ 3,2
Acide azotique......	$2AzO + O^3 = Az^2O^5$ gaz, dégage..	+42,0	

Dans ces trois exemples, la condensation du produit est la même et répond à la moitié du volume du bioxyde d'azote initial. On doit dès lors y distinguer un double effet, attribuable à la condensation distincte de chacun des composants. En particulier, la comparaison des deux différences, c'est-à-dire de +16,4 et +3,2, montre que la condensation propre de l'oxygène produit une quantité de chaleur décroissante.

Il y a plus : la formation du tétroxyde d'azote permet une distinction nouvelle, ce gaz pouvant exister sous deux états de condensation, l'un double de l'autre. Or, les chaleurs de combinaison, répondant à ces deux états, diffèrent entre elles de $+12^{Cal},6$; valeur qui répond à la transformation de deux molécules, $2AzO^2$, en une molécule doublée, Az^2O^4, c'est-à-dire à une polymérisation.

Pour compléter ce tableau, il conviendrait d'y joindre la chaleur de formation des cinq oxydes de l'azote par les éléments et de la comparer avec les trois valeurs ci-dessus. Mais ces combinaisons étant endothermiques, elles ne peuvent être obtenues directement

et donnent lieu à des considérations spéciales; on y reviendra plus loin.

2. Deux des oxydes du soufre sont connus à l'état gazeux; mais leur chaleur de formation n'a été mesurée que depuis le soufre solide. Soit A la chaleur de transformation d'un atome (32^{gr}) de soufre octaédrique solide en gaz, à la température ordinaire : il s'agit d'une quantité qui répond à un phénomène réel, car la volatilité du soufre peut être constatée dès la température de 30° à 40°, dans les étuves où l'on dessèche la poudre noire. On a dès lors

$$\left.\begin{array}{ll} S\text{ gaz} + O^2 = SO^2\text{ gaz, dégage}\ldots\ldots & A + 69^{Cal},3 \\ S\text{ gaz} + O^3 = SO^3\text{ gaz, dégage}\ldots\ldots & A + 91^{Cal},9 \end{array}\right\} +22,6$$

Ce nombre $+22^{Cal},6$ répond à la réaction des deux gaz

$$SO^2 + O = SO^3;$$

or, nous voyons que cette valeur est notablement inférieure à

$$\tfrac{1}{2}(A + 69,3);$$

c'est-à-dire que la chaleur dégagée par la combinaison du troisième atome d'oxygène est moindre que pour la moyenne des deux premiers.

Le nombre $+22^{Cal},6$ est voisin de la valeur $+21,8$, observée lors de la formation du gaz azoteux par le bioxyde d'azote et l'oxygène. Cependant, ces deux nombres ne sont pas comparables, parce que la condensation du gaz, qui se combine avec un troisième atome d'oxygène, n'est pas la même : une seule molécule d'acide sulfureux, SO^2, intervenant, au lieu de deux molécules de bioxyde d'azote, $2AzO$. La condensation du système initial est donc plus forte dans le dernier cas.

3. Passons aux oxydes du carbone. Soit A la chaleur de transformation d'un atome (12^{gr}) de carbone solide (pris à l'état de diamant), en carbone gazeux, calculée pour la température ordinaire. On a, d'après l'expérience :

$$\left.\begin{array}{ll} C\text{ gaz} + O\ = CO\ \text{ dégage}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & A + 26,1 \\ C\text{ gaz} + O^2 = CO^2\ \ \text{»}\ \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & A + 94,3 \end{array}\right\} +68,2$$

D'après ces nombres bruts, la seconde oxydation, mesurée à partir du carbone solide, dégagerait beaucoup plus de chaleur que la première; tandis que, suivant les analogies, le dégagement de chaleur devrait être plus grand pour le premier cas. Mais les deux

oxydations successives, telles qu'on les effectue dans les conditions ordinaires, ne sont pas comparables : la première ayant lieu sur le carbone solide, la seconde sur l'oxyde de carbone gazeux. Pour les rendre comparables, il faudrait vaporiser le carbone. C'est ainsi que nous sommes induits à regarder la chaleur de vaporisation d'un atome de carbone, A, comme supérieure à l'écart précédent, 68,2 — 26,1, c'est-à-dire

$$A > 42^{Cal},1.$$

On aurait dès lors pour la transformation en gaz du poids moléculaire

$C^2 = 24^{gr}$.......................... $+ 84^{Cal},2 + \varepsilon$

La grandeur de ce nombre résulte de deux causes, savoir :

1° L'élévation du point d'ébullition du carbone ordinaire, lequel est voisin de 4000°, sous la pression atmosphérique. Or, les chaleurs de vaporisation tendent à croître avec la température absolue (p. 23 et 102), d'après les théories thermodynamiques.

2° La constitution du carbone solide. En effet, cet élément, d'après son mode de production, ne saurait être regardé que comme un polymère du véritable élément carbone, polymère produit par la condensation d'un grand nombre d'atomes (*Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. IX, p. 476).

D'après ces inductions, le premier atome d'oxygène uni au carbone gazeux dégagerait $+68^{Cal},2 + \varepsilon$, le second atome dégageant +68,2.

4. En Chimie minérale on ne connaît pas d'autres exemples de combinaisons gazeuses, formées en proportions multiples. Mais en Chimie organique, parmi les carbures d'hydrogène, on peut en citer deux exemples :

Soit d'abord l'acétylène. J'ai trouvé que ce gaz peut être combiné par synthèse directe avec l'hydrogène, suivant deux proportions, en formant les hydrures suivants :

Éthylène...........	$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$.....	+43,5	+37,9
Éthane.............	$C^2H^2 + 2H^2 = C^2H^6$.....	+81,4	

De même, l'allylène, homologue prochain de l'acétylène, forme deux hydrures :

Propylène..........	$C^3H^4 + H^2 = C^3H^6$.....	+43,2	+39,9
Propane............	$C^3H^4 + 2H^2 = C^3H^8$.....	+83,1	

Dans ces deux exemples, il y a encore décroissement thermique,

lorsqu'on passe du premier hydrure au second. Cependant, pour les deux cas, la chaleur totale de formation du second hydrure est presque double de celle du premier : ce qui accuse une certaine tendance à la proportionnalité.

C'est ici le lieu de rappeler que l'acétylène et le bioxyde d'azote sont des composés endothermiques, c'est-à-dire exceptionnels : ils sont susceptibles de se combiner ultérieurement avec les autres éléments en dégageant de la chaleur, suivant le procédé normal des affinités chimiques. Ce sont de véritables radicaux composés, qui dépensent dans des combinaisons directes l'excès d'énergie emmagasiné lors de l'acte de leur synthèse.

La fonction chimique demeure d'ailleurs analogue pour les trois hydrures qui dérivent les uns des autres, à partir de l'acétylène ; sauf une diminution dans leur capacité de saturation, diminution qui est la conséquence des combinaisons successives du premier carbure avec l'hydrogène.

On remarquera, en outre, que les deux séries dérivées, l'une de l'acétylène, l'autre de son homologue, l'allylène, fournissent des valeurs numériques très voisines : ce qui est une loi générale pour les transformations similaires des corps homologues en Chimie organique.

5. Nous pouvons pousser plus loin ces comparaisons et les étendre aux combinaisons fondamentales du carbone, en tenant compte des considérations développées plus haut pour l'état gazeux de cet élément, c'est-à-dire en admettant que sa vaporisation absorberait, sous le poids moléculaire $C^2 = 24^{gr}$, une quantité de chaleur supérieure à $+42{,}1 \times 2$, soit $+84{,}2 + \varepsilon$.

Soient donc les quatre hydrures de carbone fondamentaux, formés en proportions multiples :

C^2 gaz $+ H^2 =$	C^2H^2	dégagerait	$-58{,}1 + 84{,}2 + \varepsilon = + 26{,}1 + \varepsilon$
$C^2 + H^4 =$	C^2H^4	»	$-16{,}6 + 84{,}2 + \varepsilon = + 67{,}6 + \varepsilon$
$C^2 + H^6 =$	C^2H^6	»	$+23{,}3 + 86{,}2 + \varepsilon = + 109{,}5 + \varepsilon$
$C^2 + H^8 =$	$2C\,H^4$	»	$+37{,}8 + 84{,}2 + \varepsilon = + 122{,}0 + \varepsilon$

Ces nombres rapportés au même poids d'hydrogène prennent des valeurs voisines. Si l'on adoptait $\varepsilon = 14$, ils deviendraient respectivement

$C^2 + H^2$	$+ 40{,}1$	
$C^2 + H^4$	$+ 81{,}6$	en $+40{,}8 \times 2$
$C^2 + H^6$	$+121{,}5$	en $+40{,}5 \times 3$
$C^2 + H^8$	$+136{,}0$	en $+34{,}0 \times 4$



Les trois premières valeurs seraient à peu près proportionnelles à l'hydrogène combiné; la quatrième le deviendrait aussi, si l'on tient compte de la différence des poids moléculaires, c'est-à-dire de la diminution de moitié dans la condensation du composé, accroissement de volume qui entraîne une absorption de chaleur correspondante; conformément à ce que j'ai observé pour le tétroxyde d'azote et l'acide acétique gazeux. Mais il ne convient pas de s'arrêter davantage sur ces hypothèses; elles n'ont eu d'autre objet que de montrer quelles conditions il conviendrait de remplir pour rendre tout à fait comparable la formation des composés gazeux, en proportions multiples.

6. Voici un dernier cas de composés oxygénés formés en proportions multiples, cas emprunté aussi à la Chimie organique. Il s'agit des deux dérivés oxygénés les plus prochains de l'éthylène :

Aldéhyde.......	$C^2H^4 + O = C^2H^4O$ gaz....	$+65,7$	$+61,0$
Acide acétique..	$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$ gaz. vers 120°..	$+126,7$	

Ici, comme toujours, il y a décroissement thermique en passant du premier degré d'oxydation au second. Le décroissement observable à basse température est d'ailleurs trop faible, parce que la molécule acétique est alors condensée : ce qui ajoute au phénomène observé une quantité de chaleur étrangère à la combinaison véritable du carbone et de l'oxygène.

Si l'on rapportait celle-ci au gaz acétique normal, tel qu'il existe vers 250°, en tenant compte de la chaleur de transformation (que j'ai mesurée en collaboration avec M. Ogier, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série. t. XXX, p. 396), l'oxydation correspondante de l'éthylène dégagerait seulement $+121,8$; ce qui réduit la chaleur produite par le second atome d'oxygène à $+56,1$.

Tels sont les faits observés dans l'étude thermochimique des combinaisons formées en proportions multiples, dans l'état gazeux : condition où la variation du nombre des molécules est, en général, nettement définie. Quoique la chaleur successivement dégagée décroisse en général avec le nombre de molécules qui se réunissent, cependant les valeurs précédentes manifestent une tendance incontestable à une certaine proportionnalité approximative, entre la quantité de chaleur dégagée et le poids de l'un des éléments combinés : cet élément étant l'oxygène dans les oxydes, l'hydrogène

dans les hydrures; comme si l'élément variable dont il s'agit constituait l'élément fondamental et dominateur dans la combinaison.

§ 7. — Proportions multiples. — État solide.

Examinons maintenant la même question pour l'état solide de tous les corps, composants et composés.

Voici les exemples connus :

1. *Iodures de phosphore.*

$P^2 + I^4 = P^2I^4$......	+27,2	Soit pour chaque I combiné.	+6,8
$P + I^3 = P\,I^3$......	+20,4	» .	+6,8

La chaleur dégagée est proportionnelle à l'iode. Pour un même poids de phosphore, $P^2 = 62^{gr}$, les chaleurs dégagées seraient +27,2 et +40,8. Mais le poids moléculaire du premier composé renferme deux fois autant de phosphore que celui du second; c'est-à-dire que l'excès +13,6, répondant à la formation du triiodure, au moyen du biiodure et de l'iode, comprend la somme de deux effets, l'un dû à l'addition des deux derniers atomes d'iode, l'autre aux changements de condensation. Pour montrer l'influence prépondérante de l'iode, observons encore que la fixation du phosphore sur le triiodure pour le changer en biiodure :

$$4PI^3 + 2P = 3P^2I^4,$$

ne produirait pas d'effet thermique sensible.

2. *Bromures de phosphore.*

$P + Br^3 = PBr^3$ (sol.).	$+40,8 + E$ (1)	Soit pour chaque Br.	$+13,6 + \frac{E}{3}$
$P + Br^5 = PBr^5$......	$+52,3 + E$	» .	$+10,5 + \frac{E}{5}$

L'accroissement est égal à +11,5 entre les deux bromures, soit +5,7 pour Br.

En somme, il y a diminution dans la chaleur dégagée, à mesure que la proportion du brome augmente, d'ailleurs sans changement

(1) E représente la chaleur de solidification du bromure phosphoreux, laquelle n'a pas été mesurée; c'est un nombre compris entre 2 et 4, d'après les analogies.

de condensation pour le phosphore contenu dans une molécule; aussi le perbromure est-il moins stable que le bromure phosphoreux.

La fixation du phosphore sur le perbromure, pour le changer en protobromure, dégagerait, par atome de phosphore fixé : $+23,5+E$; soit pour le poids moléculaire PBr^3 : $+9,2+\frac{2}{5}E$. L'influence thermique du phosphore est ici du même ordre de grandeur que celle du brome.

3. *Bromures d'étain.*

$Sn + Br^2$ solide $= SnBr^2$	$+58,8$	Soit pour Br.....	$+29,4$
$Sn + Br^4$ solide $= SnBr^4$	$+92,6$	» total.	$+23,1$
Différence entre les deux bromures.	$+33,8$	Soit pour Br fixé.	$+16,9$

Il y a diminution dans les quantités de chaleur, progressivement dégagées par la combinaison du brome.

Si nous cherchons l'influence exercée par la variation du poids de l'étain, nous trouvons pour

$SnBr^4$ .... $+92,6$

En ajoutant Sn pour former

$2SnBr^2$ .... $+25,0$

L'accroissement est donc bien plus marqué pour l'étain que pour le brome. Encore est-il atténué par un changement dans la condensation, puisque l'on passe de $SnBr^4$ à $2SnBr^2$.

4. *Bromures de mercure.*

Hg(solide) + Br solide = HgBr.	$+22,9$		
Hg » $+ Br^2 = HgBr^2$......	$+37,7$	Soit pour chaque Br.	$+18,8$
Différence entre les bromures ...	$+14,8$; ce qui répond à Br fixé.		

Il y a diminution dans la chaleur dégagée en dernier lieu.

Si l'on regardait le premier bromure comme ayant un poids moléculaire double, il conviendrait alors de comparer la proportion du mercure dans les deux composés :

$Hg^2 + Br^2$............................	$+45,8$	Soit $22,9 \times 2$
$Hg + Br^2$............................	$+37,7$	
Différence entre les deux composés	$+ 8,1$; ce qui répond à Hg fixé.	

On voit par là que, dans le cas des bromures de mercure comme



dans celui des bromures d'étain, la chaleur dégagée tend à varier proportionnellement au poids de l'élément négatif, plutôt qu'au poids de l'élément métallique. Cette observation s'applique également à la plupart des composés oxygénés formés en proportions multiples, ainsi qu'il a été dit plus haut, en exposant les résultats relatifs à l'état gazeux.

5. *Iodures de mercure.*

Hg (solide) $+ I = HgI$ .... $+14,0$
$Hg + I^2 = HgI^2$ .... $+24,5$ ou $+12,2 \times 2$

Il y a proportionnalité sensible entre la chaleur et le poids de l'iode.

Si nous préférons doubler le poids moléculaire de l'iodure mercureux :

$Hg^2 + I^2 = Hg^2I^2$ .... $+28,0$
$Hg + I^2 = HgI^2$ .... $+24,5$

Les deux valeurs deviennent alors voisines; c'est-à-dire que l'effet thermique produit par l'addition du mercure solide au biiodure est faible, soit $+3,5$. Cela est conforme aux remarques précédentes et répond à la facile transformation du proto-iodure en biiodure.

6. *Iodures de potassium.*

$K + I = KI$ .... $+87,0$
$K + I^3 = KI^3$ .... $+87,0$

Ici, l'iode solide s'unit à l'iodure métallique cristallisé pour former un nouveau composé, bien défini d'ailleurs et également cristallisé, sans qu'il y ait dégagement de chaleur sensible. La formation de ce triiodure et des composés analogues contraste donc avec celle des iodures de mercure et de phosphore, des bromures de mercure et d'étain, etc. Les uns et les autres sont cependant, je le répète, parfaitement définis.

D'après ces faits, il semble qu'il existe deux ordres de combinaisons différentes : les unes étant dominées par l'élément négatif, les autres, au contraire, caractérisées par la prépondérance thermique de l'élément métallique dans l'accumulation des atomes, successivement unis en proportions définies avec un premier composé fondamental.

7. *Bromures de potassium.*

$K + Br = KBr$	$+94,3$
$K + Br^3 = KBr^3$	$+94,5$

Même remarque que pour les iodures de potassium.

8. *Sulfures de potassium et de sodium.*

$K^2 + S = K^2S$...	$+103,5$	$+15,1$ ou $+5,0 \times 3$
$K^2 + S^4 = K^2S^4$..	$+118,6$	
$Na^2 + S = Na^2S$..	$+89,3$	$+9,7$ ou $+3,2 \times 3$
$Na^2 + S^4 = Na^2S^4$.	$+99,0$	

Ainsi la chaleur de formation des polysulfures alcalins, à partir des monosulfures, dégage des quantités de chaleur bien plus petites que celle du premier composé.

La même observation s'applique au polysulfure d'ammonium cristallisé.

$$AzH^4S^4 + S^2 = AzH^4S^4, \text{ dégage : } +0,3.$$

L'élément négatif s'ajoute ici au premier composé, comme dans les triiodures et tribromures, avec un dégagement de chaleur très faible.

9. *Amalgames alcalins cristallisés.*

$K + Hg^4$ (solide)	$+27,5$	$+0,4$
$K + Hg^{12}$	$+27,9$	
$\frac{1}{4}(4Na + 7Hg)$		$+14,3$
$Na + Hg^4$		$+19,0$
$Na + Hg^6$		$+18,5$

L'addition du mercure (solide) au premier amalgame dégage des quantités de chaleur décroissantes, et même à peu près nulles au delà de 4Hg. Observons qu'il s'agit toujours de composés cristallisés.

Ajoutons enfin que, dans tous les cas de ce genre, les derniers composés, formés avec des dégagements de chaleur très petits, offrent une stabilité propre fort minime, ainsi que la théorie thermochimique permettait de le prévoir : ils sont dissociés aisément par la chaleur et par les dissolvants.



§ 8. — Proportions multiples. — États divers.

La question des proportions multiples est si importante en Thermochimie qu'il paraît utile de présenter tous les faits connus qui s'y rapportent; alors même que les mesures se rapporteraient à des états des corps réagissants, imparfaitement comparables entre eux; comme il arrive souvent dans les conditions des expériences réalisables au sein du calorimètre.

En effet, lorsque les composants et les composés n'ont pas le même état physique, on doit faire entrer en compte dans l'observation, outre la chaleur de combinaison proprement dite : les quantités de chaleur dues aux changements d'état physiques (liquéfaction d'un gaz, solidification d'un liquide, variation de volume des gaz composants); les quantités de chaleur dues à la métamorphose d'un corps amorphe en corps cristallisé et aux changements dimorphiques. Ces diverses quantités sont proportionnelles au nombre d'équivalents fixés lors de la formation d'une molécule unique. Elles sont aussi les mêmes pour un même composant, quel que soit le corps antagoniste.

Cette double conséquence de la théorie peut être vérifiée dans divers cas, tel que celui des amalgames définis, cités plus haut. En effet, la chaleur de formation des amalgames cristallisés les plus riches en mercure, estimée à partir des plus pauvres et du mercure liquide, a été trouvée sensiblement égale à la chaleur de fusion du mercure; en outre, elle est identique, ou peu s'en faut, pour le potassium et pour le sodium.

Mêmes remarques pour les polyiodures, polybromures, polysulfures.

De même la chaleur de formation des hydrates salins les plus complexes, comptée depuis les hydrates les plus simples et les plus stables, est très voisine de la chaleur de solidification de l'eau. En outre, dans le cas que je viens de définir, la chaleur est la même pour les divers sels, quels qu'en soient d'ailleurs les composants.

On voit par là à quelles conditions la chaleur dégagée devient proportionnelle à l'un des éléments et indépendante du corps antagoniste.

Enfin, il est utile d'envisager les mêmes problèmes thermochimiques pour les corps dissous. Cette condition introduit dans le problème un nouvel ordre de données : je veux parler des combinaisons que l'eau peut contracter avec les corps réagissants, tant

composants que composés. Mais, en examinant les combinaisons formées dans ces conditions, il convient de noter soigneusement la diversité des circonstances susindiquées et d'en tenir compte, autant que possible.

Je parlerai d'abord des *combinaisons* des métalloïdes, en suivant l'ordre que voici : *combinaisons hydrogénées* et *combinaisons des corps halogènes,* combinaisons qui dérivent des éléments monovalents. Puis j'énumérerai les *combinaisons oxygénées,* dérivées d'un élément bivalent et pour lesquelles nous possédons une multitude de données thermiques, obtenues dans des conditions très diverses.

J'aborderai ensuite les combinaisons binaires des métaux.

Première subdivision. — *Hydrures des métalloïdes.*

1. *Chlorures d'hydrogène et analogues.*

L'expérience a donné, pour l'union du chlore et de l'hydrogène gazeux, avec formation de composés dissous :

$$\left.\begin{array}{ll} H + Cl + \text{eau} = H\,Cl \text{ dissous..} & +39^{Cal},4 \\ H + Cl^3 + \text{eau} = H\,Cl^3 \text{ dissous..} & +47^{Cal},0 \end{array}\right\} +9,6$$

Le chiffre $+9^{Cal},6$ l'emporte de $6^{Cal},6$ sur la chaleur de dissolution du chlore gazeux, Cl^2, dans l'eau pure. On voit par là que l'addition du chlore, Cl^2, au protochlorure d'hydrogène dissous, dégage de la chaleur. Mais la proportion de celle-ci ne s'élève qu'au quart de la chaleur de formation du premier composé; soit au huitième pour chaque équivalent de chlore Cl surajouté.

Pour l'union de l'hydrogène avec le brome gazeux :

$$\left.\begin{array}{ll} H + Br \text{ gaz} + \text{eau} = H\,Br \text{ diss...} & +28,6 \\ H + Br^3 \text{ gaz} + \text{eau} = H\,Br^3 \text{ diss...} & +38,0 \end{array}\right\} +9,4$$

Le chiffre $+9,4$ est à peu près le même que ci-dessus; mais on doit observer que ce chiffre est sensiblement égal à la chaleur de dissolution du gaz bromé dans l'eau pure.

Pour l'union de l'hydrogène avec l'iode gazeux :

$$\left.\begin{array}{ll} H + I \text{ gaz} + \text{eau} = HI \text{ diss.....} & +20,0 \\ H + I^3 \text{ gaz} + \text{eau} = HI^3 \text{ diss.....} & +33,6 \end{array}\right\} +13,6$$

Même observation pour le chiffre $+13,6$, qui répond sensiblement à la transformation du gaz iode en iode dissous.

Ainsi, les trichlorure, tribromure, triiodure d'hydrogène, dans

l'état dissous, se comportent comme les triiodure et tribromure de potassium solides. Ces composés n'ont guère de chaleur de formation appréciable à partir des éléments dissous, mais seulement depuis les éléments gazeux.

Dans tous les cas, si l'on envisage, au contraire, la chaleur dégagée par un seul équivalent du corps halogène, il est facile de voir que la chaleur dégagée augmente, à mesure que croît la dose de l'hydrogène combiné :

Pour Cl : depuis $\frac{1}{3}$H jusqu'à H,	de	+15,7	à	+39,4
Pour Br gaz	»	de	+12,7	à	+28,6
Pour I gaz	»	de	+11,2	à	+20,0

2. *Oxydes d'hydrogène.* — Ce sont l'eau et le bioxyde d'hydrogène, autrement dit *eau oxygénée.* La formation de cette dernière a été mesurée seulement pour l'état dissous :

$$\left.\begin{array}{ll} H^2 + O = H^2O \text{ liquide} \ldots\ldots\ldots\ldots & +69,0 \\ H^2 + O^2 + \text{eau} = H^2O^2 \text{ dissoute} \ldots & +47,3 \end{array}\right\} -21,7$$

Nous rencontrons ici une anomalie, celle des combinaisons endothermiques, formées seulement par des méthodes indirectes et douées d'une constitution spéciale. Un tel phénomène est attribuable à l'introduction d'une notion nouvelle et plus compliquée, celle de la tendance à la conservation du type, autrement dit de la structure, dans les combinaisons chimiques. J'ai discuté ailleurs, d'une manière approfondie (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 25), les conditions de la formation des combinaisons endothermiques. Ce n'est pas ici le lieu d'y revenir, si ce n'est pour signaler les irrégularités que l'intervention des lois spéciales qui y président apporte à l'exercice de l'influence des proportions multiples sur la chaleur dégagée.

Remarquons toutefois, dans le cas des oxydes d'hydrogène, que l'anomalie existe parce que nous rapporterons la variation pondérale des éléments à l'oxygène. Si nous convenions de la rapporter à l'hydrogène, nous aurions les relations suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll} O + H = \frac{1}{2}(H^2O^2) \ldots\ldots\ldots\ldots & +23,65 \\ O + H^2 = H^2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +69 \end{array}\right\} +45,35$$

La chaleur dégagée va ici en croissant, précisément comme plus haut pour les carbures d'hydrogène (p. 208). A la vérité, la condensation n'est pas la même pour les deux composés ; mais c'est ce



qui arrive également pour l'un des quatre carbures fondamentaux, et ce que l'on observe aussi dans la série des oxydes de l'azote (*voir* plus loin).

3. Les *sulfures d'hydrogène* donnent lieu à des remarques analogues. Le persulfure d'hydrogène liquide est formé, depuis le gaz sulfhydrique et le soufre solide, avec une absorption de $-5^{Cal},3$; nombre qui ne différerait guère de zéro, si l'on en déduisait la chaleur de liquéfaction du gaz, afin de rendre les états comparables. On se rapprocherait ainsi des trichlorures, triiodures, polysulfures alcalins, etc., plutôt que du bioxyde d'hydrogène.

4. Les *azotures d'hydrogène* forment une série fort étendue, mais dans laquelle malheureusement la comparaison ne peut être établie que pour l'état dissous, c'est-à-dire avec la complication des combinaisons secondaires, qui s'accomplissent entre les azotures et l'eau. En outre l'azote se présente ici, sous des condensations inégales, en constituant une seule molécule du composé.

Hydroxylamine : $Az + H(+ H^2O) + eau = (AzH.H^2O)$ diss.	$-45,2$	$+44,4$
Hydrazine : $Az + H^2 + eau = \frac{1}{2}(Az^2H^4)$ dissoute	$-0,85$	$+21,8$
Ammoniaque : $Az + H^3 + eau = AzH^3$ dissoute	$+21,6$	

Dans cette série, on observe le même fait que dans celle des carbures d'hydrogène : la chaleur mise en jeu est fortement négative pour le premier composé, formé à atomes égaux. Mais, une fois ce premier terme de la série constitué, il y a dégagement de chaleur dans la formation des composés ultérieurs : soit $+44,4$ pour le second atome d'hydrogène, et $+21,8$ pour le dernier.

Si la même décroissance se poursuivait, le quatrième hydrure, qui répondrait à l'ammonium, AzH^4, fournirait un nombre nul ou négatif : circonstance qui en expliquerait la non-existence, ou l'instabilité.

Pour compléter la liste des azotures d'hydrogène, il convient de parler de l'acide azothydrique

$$Az^3 + H + eau = Az^3H \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -55,2$$

C'est le composé le plus endothermique de la série; du moins si l'on en évalue la formation sous son poids moléculaire. Si on le compare à l'hydroxylamine, supposée constituée par AzH dissous, on voit que la fixation de Az^2 donnerait lieu à une absorption de -10^{Cal}. Mais la formation de ce composé ne doit pas être discutée

indépendamment de sa constitution, c'est-à-dire de son type moléculaire [1]. En réalité, c'est un composé azoïque, une diazoamine, dérivé de l'ammoniaque, par substitution de Az^2 à H^2 :

$$AzH.H^2...AzH.Az^2;$$

cela signifie qu'il dérive par perte d'eau de l'azotite d'hydrazine, envisagée comme type fondamental :

$$Az^2H^4.AzO^2H - 2H^2O.$$

Pour en évaluer la chaleur de formation, il faudrait donc l'assimiler aux nitriles de la Chimie organique, c'est-à-dire entrer dans des considérations toutes différentes de celles que j'examine ici et étrangères à la question des proportions multiples.

5. Les deux *phosphures d'hydrogène,* dont la chaleur de formation a été mesurée, offrent des états physiques et, probablement aussi, des condensations dissemblables :

P sol. + $H^3 = PH^3$ gaz......	+4,9	composé gazeux.
$P^2 + H = P^2H$ sol..........	+8,9	
soit depuis $P + \frac{1}{2}H$..	+4,4	composé solide.

La chaleur de formation du premier serait accrue environ de 6^{Cal} à 8^{Cal}, si on le solidifiait.

On voit par là qu'il y a en réalité dégagement de chaleur dans cette série, à mesure que l'hydrogène s'accumule; mais la diversité des états physiques et des condensations moléculaires ne permet pas de préciser davantage.

6. Le Tableau des carbures d'hydrogène ayant été donné plus haut (p. 207-208), je n'y reviendrai pas; si ce n'est pour observer que, dans tous les cas connus, la fixation de l'hydrogène, à partir du premier hydrure, donne lieu à un dégagement de chaleur, lequel se reproduit lors de la fixation de chaque nouvel atome de cet élément, quoique suivant une progression diverse et généralement décroissante.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVII, p. 302.

DEUXIÈME SUBDIVISION. — *Chlorures et composés analogues formés par les métalloides.*

1. *Chlorures d'iode.*

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I gaz} + \text{Cl} = \text{ICl solide} \ldots\ldots & +13,6 \\ \text{I gaz} + \text{Cl}^2 = \text{ICl}^3 \text{ solide} \ldots\ldots & +28,3 \end{array}\right\} +14,7 \text{ ou } +7,3 \times 2.$$

La chaleur de combinaison va en diminuant, pour chaque équivalent de chlore surajouté. Si l'on pouvait la rapporter à l'état gazeux des deux composés, le passage de l'état solide à cet état devrait produire des effets thermiques de grandeur analogues pour les deux composés; attendu qu'ils représentent tous deux une molécule. Dès lors, le nombre relatif au premier chlorure serait accru, tandis que l'écart entre les deux varierait peu; c'est-à-dire que la décroissance dans la variation des chaleurs de combinaisons s'accentuerait encore davantage.

2. *Chlorures de sélénium.*

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Se}^2 \text{ solide} + \text{Cl}^2 \text{ gaz} = \text{SeCl}^2 \text{ liquide} \ldots\ldots & +22,1 \\ \text{Se}^2 \text{ solide} + \text{Cl}^4 \text{ gaz} = \text{SeCl}^4 \text{ solide} \ldots\ldots & +46,2 \end{array}\right\} +24,1$$

Ici, on observe une proportionnalité approximative, qui le serait encore davantage, si l'on tenait compte de la chaleur de solidification du premier chlorure.

On remarquera que cette proportionnalité dépend ici essentiellement d'un seul des deux éléments, c'est-à-dire du chlore, conformément à une remarque déjà présentée (p. 209, 212).

3. *Chlorures de phosphore.*

$$\left.\begin{array}{ll} \text{P solide} + \text{Cl}^3 \text{ gaz} = \text{PCl}^3 \text{ liquide} \ldots\ldots & +76,6 \\ \text{P solide} + \text{Cl}^5 \text{ gaz} = \text{PCl}^5 \text{ solide} \ldots\ldots & +109,2 \end{array}\right\} +32,6$$

Cela fait pour chacun des trois premiers Cl ...... +25,5
» des deux suivants .... +16,4

Le décroissement est d'autant plus marqué que la formation du perchlorure comprend un changement d'état physique de plus; ce corps étant solide et le protochlorure liquide.

En sens inverse, la chaleur dégagée par le même poids de chlore croît avec la dose du phosphore combiné :

$Cl + \frac{1}{5}P$	+21,8	+3,7
$Cl + \frac{1}{3}P$	+25,5	

Mais elle ne lui est pas proportionnelle. Le phosphore est ici pris sous l'état solide.

Cherchons quelles conditions devraient être remplies pour établir la proportionnalité, dans la supposition où tous les corps seraient envisagés à l'état gazeux.

Soient S la chaleur de fusion moléculaire du perchlorure, et W sa chaleur de vaporisation, rapportée à la température ordinaire (ce nombre s'appliquant uniquement à la fraction de vapeur entièrement combinée, dans le cas où il s'agirait d'une vapeur en partie dissociée);

Soit W_1 la chaleur de vaporisation du protochlorure;

Soit X la chaleur nécessaire pour amener 31^{gr} de phosphore solide à l'état gazeux à la température ordinaire; quantité qui est susceptible de comprendre à la fois une fusion, une vaporisation et un changement allotropique. On sait d'ailleurs que le phosphore possède en fait, dès la température ordinaire, une tension de vapeur sensible.

Pour que la chaleur dégagée fût proportionnelle au chlore combiné, on devrait avoir

$$\frac{109,2 - S - W + X}{5} = \frac{76,6 - W_1 + X}{3},$$

ce qui donnerait pour X une valeur voisine de $+28^{Cal}$. Or, cette valeur semble excessive, surtout si l'on remarque que le poids moléculaire du phosphore gazeux répond, d'après l'expérience, à 4 atomes; ce qui conduirait à une chaleur de transformation moléculaire voisine de 20×4, c'est-à-dire en dehors de toute analogie.

4. *Bromures de phosphore.*

P solide + Br^3 gaz. = PBr^3 liquide	+55,9	+21,6
P solide + Br^5 gaz. = PBr^5 cristallisé...	+77,5	
Cela fait pour chacun des trois premiers Br......		+18,6
des deux suivants.........		+10,8



L'écart serait plus accusé encore, si l'état physique des deux bromures était le même.

On a encore

$Br + \frac{1}{5}P$	+15,5	+3,1
$Br + \frac{1}{3}P$	+18,6	

Cette valeur +3,1, relative au brome, diffère peu de celle qui a été calculée pour le chlore, dans les mêmes conditions : +3,7.

La chaleur de formation des bromures de phosphore, rapportés à l'*état solide des éléments,* a été examinée plus haut (p. 210).

5. *Chlorures d'antimoine.*

$Sb + Cl^3 = SbCl^3$ solide	+ 91,4	+23,5
$Sb + Cl^5 = SbCl^5$ liquide.........	+104,9	
Cela fait pour chacun des trois premiers Cl.		+30,5
des deux suivants ...		+11,7

Décroissement analogue à celui des chlorures de phosphore.

On a encore

$Cl + \frac{1}{5}Sb$	+21,0
$Cl + \frac{1}{3}Sb$	+30,5

Valeurs croissantes avec la dose d'antimoine.

6. *Chlorures d'étain.*

Sn solide + $Cl^2 = SnCl^2$ solide....	+ 80,9	+48,8
Sn solide + $Cl^4 = SnCl^4$ liquide ...	+129,8	
Cela fait pour chacun des deux premiers Cl.		+40,5
des deux suivants....		+24,4

Le dernier nombre serait accru probablement de 2 unités environ, si on le rapportait à l'état solide du composé; mais cette augmentation ne modifierait guère la progression précédente.

On a encore

$Cl + \frac{1}{4}Sn$........................	+32,4	+8,1
$Cl + \frac{1}{2}Sn$........................	+40,5	

L'influence de la variation du poids de l'étain est peu sensible, ce qui doit être rapproché des faits établis pour les bromures rapportés à l'état solide des éléments (p. 210). Faisons encore, pour

ces derniers, le calcul relatif à l'état gazeux du brome, afin de les mieux comparer aux chlorures d'étain.

7. *Bromures d'étain.*

$Sn + Br^2$ gaz. $= SnBr^2$ solide.....	$+68,9$	$+45,9$
$Sn + Br^4$ gaz. $= SnBr^4$ solide.....	$+112,8$	
Soit pour chacun des deux premiers Br ...		$+34,4$
des deux suivants.......		$+22,0$

On a encore

$Br + \frac{1}{4}Sn$	$+28,2$	$+6,3$
$Br + \frac{1}{2}Sn$	$+34,5$	

c'est-à-dire $+25,2$ pour le second atome d'étain, ajouté au premier, lequel a dégagé tout d'abord $+112,8$, tant pour le brome que pour l'étain.

Ce sont toujours des progressions inégales et décroissantes avec les proportions multiples. Mais la variation thermique due à l'addition soit d'un atome de brome au bromure stanneux, soit d'un atome d'étain au bromure stannique, fournit ici des valeurs voisines : $+22,0$ pour la première, $+25,2$ pour la seconde.

8. Voici encore les *chlorures de carbone,* composés qui diffèrent entre eux par la grandeur relative de leurs poids moléculaires, c'est-à-dire du nombre d'atomes de carbone; surtout quand il s'agit de C^6Cl^6.

C diamant $+ Cl$ gaz. $= \frac{1}{6}C^6Cl^6$ solide ...	$+14,2$	
		$+8,5 + S$ (¹)
C » $+ Cl^2$ gaz. $= \frac{1}{2}C^2Cl^4$ liquide...	$+22,7$	
		$+31,0 - S$ (¹)
C » $+ Cl^3$ gaz. $= \frac{1}{2}C^2Cl^6$ solide ...	$+53,7$	
		$+22,0 + S_1$ (²)
C » $+ Cl^4$ gaz. $=$ C Cl^4 liquide...	$+75,7$	

Ces nombres vont en croissant avec la dose de chlore fixé; sans qu'on puisse y rechercher aucune relation précise, en raison des changements d'état physique et de condensation. Cependant, en somme, ils ne sont pas très éloignés d'être proportionnels au

(¹) S, chaleur de solidification de $\frac{1}{2}C^2Cl^4$.

(²) S_1, chaleur de solidification de CCl^4.

chlore, comme le montre la progression suivante, rapportée à 1 atome de chlore :

$Cl + \frac{1}{4}C$	+18,9
$Cl + \frac{1}{3}C$	+17,9
$Cl + \frac{1}{2}C$	+11,4
$Cl + C$	+14,2

Le dernier nombre est d'ailleurs trop fort, à cause de la chaleur complémentaire développée par la condensation de C^2Cl^2, chlorure normal de la série, en C^6Cl^6; condensation semblable à celle de l'acétylène en benzine, et que j'ai d'ailleurs réalisée directement, par expérience, sur les dérivés chlorés de l'acétylène.

Pour un atome de carbone, successivement fixé sur chacun des chlorures, de façon à former le chlorure inférieur, on a les nombres suivants :

—12,0, —39,0, +2,8.

Le dernier chiffre serait sans doute négatif, s'il s'appliquait au véritable chlorure C^2Cl^2, c'est-à-dire à l'acétylène chloré, au lieu de son polymère, condensé avec dégagement de chaleur, la benzine chlorée, C^6Cl^6.

Pour les deux oxydes du carbone, on a

$C + CO^2 = 2CO$ absorbe .... —42,1.

De même pour les hydrures, un atome de carbone, ajouté à l'hydrure supérieur pour former l'hydrure consécutif, absorbe respectivement

$C + 3CH^4 = 2C^2H^6$	—10,1
$C + C^2H^6 = \frac{3}{2}C^2H^4$	—45,2
$C + \frac{1}{2}C^2H^4 = C^2H^2$	—43,5

Le dernier nombre deviendrait +12,7; si on le rapportait au polymère de l'acétylène, $3C^2H^2 = C^6H^6$, c'est-à-dire à la benzine gazeuse; ce qui confirme la remarque faite plus haut pour les chlorures.

On voit par là que l'addition successive du carbone à ses combinaisons hydrogénées, oxydées, chlorurées, répond en général à un phénomène endothermique. Mais cette anomalie est attribuable à l'état solide et polymérisé du carbone; elle disparaîtrait, ainsi qu'il a été dit (p. 207-208), si l'on rapportait toutes les réactions au carbone gazeux.

TROISIÈME SUBDIVISION. — *Oxydes des métalloïdes.*

L'étude des composés oxygénés est celle qui fournit le plus de données expérimentales pour le problème que nous examinons ici; c'est là aussi que les anomalies, dues à la formation des combinaisons endothermiques, sont les plus nombreuses et les plus suggestives.

Nous allons passer en revue ces composés, en suivant l'ordre de valence des éléments unis avec l'oxygène.

I. — *Combinaisons du chlore et des éléments halogènes.*

1. *Oxydes du chlore.* — L'expérience a donné pour les oxydes du chlore, envisagés à l'état dissous :

$Cl^2 + O +$ eau $= Cl^2O$ diss. (anhydre)	$-5,7$ [1]
$Cl^2 + O^5 (+ H^2O) +$ eau $= Cl^2O^5.H^2O$ ou $2ClO^3H$ diss.	$-25,0$
$Cl^2 + O^7 (+ H^2O) +$ eau $= Cl^2O^7.H^2O$ ou $2ClO^4H$ diss.	$-9,2$

Les deux premiers termes sont endothermiques, avec des valeurs absolues croissantes; mais le troisième terme est exothermique, ce qui ne fournit aucune relation régulière.

Au contraire, si l'on rapporte ces valeurs à un même poids d'oxygène, $O = 16$:

$O + Cl^2 +$ eau $= Cl^2O$ diss.	absorbe	$-5,7$
$O + \frac{1}{5}Cl^2 +$ eau $= \frac{1}{5}Cl^2O^5$ diss.	»	$-5,0$
$O + \frac{1}{7}Cl^2 +$ eau $= \frac{1}{7}Cl^2O^7$ diss.	»	$+1,3$

Ainsi, un premier composé endothermique étant constitué, il y a ensuite dégagement de chaleur, à mesure que la dose de chlore diminue; dégagement faible d'abord, mais qui s'élève à $+6^{Cal},3$, en passant du deuxième terme au dernier. Cette circonstance, jointe à l'accroissement correspondant des chaleurs de neutralisation des acides, rend compte, ainsi que je l'ai montré ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 384), des transformations des oxydes du chlore les uns dans les autres. Les nombres eux-

---

(1) Ce nombre répond à la transformation de deux molécules salines.

mêmes se rapportent d'ailleurs à des conditions physicochimiques trop différentes, pour comporter une comparaison plus étroite.

2. Les *oxydes du brome* donnent lieu à des remarques semblables :

	Cal
Br^2 gaz + O + eau = Br^2O diss.	—10,8
Br^2 gaz + O^5(+ H^2O) + eau = $Br^2O^5.H^2O$ diss. ou $2BrO^3H$	—44,0
Soit pour chaque atome, O, combiné	— 8,8

Les deux oxydes sont endothermiques.

En outre, en passant du premier terme au second, il y a un dégagement de chaleur, faible d'ailleurs, comme avec le chlore.

3. Avec les *oxydes de l'iode,* les choses se passent autrement :

I^2 gaz + O + eau = I^2O dissous, la chaleur mise en jeu paraît voisine de zéro.

I^2 gaz + O^5(+ H^2O) + eau = $I^2O^5.H^2O$ ou $2IO^3H$ diss.	+60,0
soit pour chaque atome, O, uni avec l'iode	+12,0
I^2 gaz + O^7 + (H^2O) + eau = $I^2O^7.H^2O$ ou $2IO^4H$ diss.	+38,0
soit pour chaque atome, O, uni avec l'iode	+ 5,4

Le caractère endothermique de la formation de l'acide hypoiodeux a été constaté par expérience, depuis l'iode solide; mais, la valeur absolue de la chaleur absorbée étant mal connue, ce même caractère est incertain depuis l'iode gazeux.

Quant à la formation des deux autres oxydes de l'iode, au moyen des éléments, elle est sans aucun doute exothermique, quoique avec une progression irrégulière. En effet, de l'acide hypoiodeux à l'acide iodique, il y a dégagement de chaleur; mais ce dernier représente un maximum, la transformation en acide periodique étant endothermique. Elle répond, en effet, à une absorption de —23^{Cal},0 pour O^2 fixé en dernier lieu.

Cette relation est opposée à celle qui a été reconnue pour l'acide perchlorique. Aussi l'acide periodique est-il moins stable que l'acide iodique; tandis que l'acide perchlorique étendu est plus stable que l'acide chlorique. Une semblable interversion thermique pour le composé peroxydé rappelle celle qui a lieu dans la formation du bioxyde d'hydrogène, au moyen de l'eau, et de l'acide persulfurique, au moyen de l'acide sulfurique. Elle met en évidence une relation intéressante, à savoir que, à côté de la tendance au dégagement croissant de chaleur résultant de l'intervention de la loi des



proportions multiples, il s'exerce des influences inverses, manifestées dans un grand nombre de cas lors de la formation des combinaisons endothermiques.

II. — *Soufre et éléments analogues.*

1. Les oxydes du soufre sont nombreux et doués de caractères singuliers; leur chaleur de formation se rattache cependant à des lois assez régulières. Ces oxydes sont tous doués de propriétés acides et la plupart n'ont été étudiés que dans l'état dissous; nous sommes donc obligés de prendre cet état comme base générale de nos comparaisons.

Donnons d'abord la liste des composés oxygénés du soufre, en la dressant d'après le nombre des atomes des deux éléments, soufre et oxygène, et suivant les formules ordinaires; quoique ces dernières ne paraissent pas représenter les véritables poids moléculaires des acides thioniques :

			Pour O.	Pour S.
		Cal		
Acide sulfureux......	$S + O^2$ + eau = SO^2 diss.	+ 77,6	+38,8	+ 77,6
» sulfurique......	$S + O^3 (+ H^2O)$ + eau = $SO^3.H^2O$ diss.	+141,1	+47,0	+141,1
» hyposulfureux..	$S^2 + O^2 (+ H^2O)$ + eau = $S^2O^2.H^2O$ diss.	+ 72,7	+36,3	+ 36,3
» hydrosulfureux.	$S^2 + O^3 (+ H^2O)$ + eau = $S^2O^3.H^2O$ diss.	+ 86,1	+28,7	+ 43,0
» hyposulfurique .	$S^2 + O^6 (+ H^2O)$ + eau = $S^2O^5.H^2O$ diss.	+208,0	+41,6	+104,0
» persulfurique...	$S^2 + O^7 (+ H^2O)$ + eau = $S^2O^7.H^2O$ diss.	+247,4	+35,3	+123,7
» trithionique....	$S^3 + O^6 (+ H^2O)$ + eau = $S^3O^5.H^2O$ diss.	+203,9	+40,8	+ 68,0
» tétrathionique..	$S^4 + O^5 (+ H^2O)$ + eau = $S^4O^5.H^2O$ diss.	+192,2	+38,4	+ 48,0
» pentathionique .	$S^5 + O^5 (+ H^2O)$ + eau = $S^5O^5.H^2O$ diss.	+197,3	+39,5	+ 39,5

On voit tout d'abord qu'il n'existe aucune relation générale entre la chaleur dégagée et le nombre d'atomes de soufre, au moins dans les conditions d'état dissous.

Si l'on compare maintenant les composés qui renferment une même dose d'oxygène, unie à des proportions de soufre inégales, tels que

$$SO^2 \text{ et } S^2O^2, \quad SO^3 \text{ et } S^2O^3, \quad S^2O^5 \text{ et } S^3O^5, \quad S^4O^5, \quad S^5O^5,$$

la chaleur dégagée décroît, pour un même poids de soufre total, combiné avec le même nombre d'atomes d'oxygène; sans qu'il y ait, d'ailleurs, de progression régulière dans la décroissance. En

effet, l'addition successive du soufre à un composé plus riche en oxygène :

$S + SO^2$	absorberait	$-4,9$
$S + SO^3$	»	$-55,0$
$S + S^2O^5$	»	$-4,1$
$S + S^3O^5$	»	$-11,7$
$S + S^4O^5$	dégagerait	$+5,1$

On reviendra tout à l'heure sur les acides thioniques, spécialement sur ceux qui renfermeraient 5 atomes d'oxygène d'après les formules précédentes, mais en les comparant d'après leur constitution véritable.

Si nous rapportons, au contraire, les combinaisons à une même dose d'oxygène, les écarts sont bien moindres. En particulier, dans la série suivante, la chaleur dégagée est à peu près la même, pour un même poids d'oxygène.

S^2O^2	acide	hyposulfureux; pour O combiné.	$+36,3$
S^2O^4	»	sulfureux	$+38,8$
S^2O^5	»	hyposulfurique	$+41,6$
S^3O^5	»	trithionique	$+40,8$
S^4O^5	»	tétrathionique	$+38,4$
S^5O^5	»	pentathionique	$+39,5$

Mais, si l'on serre la comparaison de plus près, on s'aperçoit que la relation entre la variation de la chaleur dégagée et l'accroissement de la dose d'oxygène offre des oscillations singulières :

$S^2 + O^2 = S^2O^2 : +72,7$, ou	$+36,3 \times 2$	
$S^2O^2 + O = S^2O^3$		$-7,6$
$S^2O^2 + O^2 = S^2O^4$ (ou $2SO^2$) : $+82,5$, ou..	$+41,2 \times 2$	
$S^2O^4 + O = S^2O^6$	$+52,8$	
$S^2O^5 + O = S^2O^6$ (ou $2SO^3$)	$+74,2$	
$S^2O^6 + O = S^2O^7$		$-34,8$

Deux des combinaisons successives sont donc endodermiques; les quatre autres étant exothermiques. Si nous nous attachons d'abord à ces dernières, nons observons que l'accroissement de la chaleur dégagée par les combinaisons exothermiques est plus rapide que celui de la proportion de l'oxygène. Mais les travaux moléculaires représentés par ces dégagements de chaleur s'appliquent à des phénomènes complexes, tels que :

1° La formation des composés, envisagée à partir du soufre solide; tandis qu'il conviendrait, en théorie, de la rapporter au soufre gazeux, et même au soufre gazeux normal, c'est-à-dire dont le

poids moléculaire serait égal à 64, au lieu du poids moléculaire triple, 96, qui répond à la vapeur de soufre au voisinage de son point d'ébullition;

2° La condénsation inégale des composés; la molécule des uns renfermant un atome de soufre et celle des autres, deux atomes ou un plus grand nombre;

3° La combinaison de ces oxydes, supposés anhydres, avec l'eau : combinaison qui ne forme pas d'hydrates stables dans le cas de l'acide sulfureux, tandis qu'elle produit des hydrates très stables dans le cas de l'acide sulfurique. On devrait donc distinguer, dans ce dernier cas, l'effet thermique produit par une combinaison ultérieure, celle de l'eau et de l'oxyde, effet qui s'ajoute à celui de la formation de l'oxyde proprement dit;

4° Les changements d'états des composés, qui sont amenés de l'état gazeux, comme pour les acides sulfureux et sulfuriques anhydres, à l'état dissous.

Cette analyse montre pourquoi on ne saurait prétendre obtenir des données régulières par la comparaison pure et simple, c'est-à-dire brute, des valeurs observées.

Ce n'est pas tout : je rappellerai encore qu'un certain nombre des composés, tels que l'acide hydrosulfureux et l'acide persulfurique, sont formés à partir des corps déjà oxydés qui les précèdent avec absorption de chaleur, c'est-à-dire en vertu de mécanismes spéciaux de substitution et de conservation de type, mécanismes analogues à ceux qui président à la production du bioxyde d'hydrogène. Les effets en sont tout différents de ceux de la combinaison directe, produite par l'addition pure et simple des éléments (*voir* p. 216).

Attachons-nous maintenant aux acides de la série thionique, acides dans lesquels la condensation du soufre va croissant et dont la constitution ne s'explique pas davantage par les considérations et les formules admises jusqu'à ce jour, lesquelles reposeraient sur une simple addition des éléments.

En effet, j'ai montré [1] que ces acides complexes sont, en réalité, des anhydrides condensés, résultant de la combinaison de certains acides plus simples, tels que les acides hyposulfureux et sulfureux. Cette conclusion résulte de l'étude de leurs dédoublements par les alcalis : dédoublements accomplis à la fois avec un dégagement de chaleur que j'ai mesuré et qui est dû à la régénération de sels

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVII.

plus simples, et avec un accroissement dans la capacité de saturation des acides qui concourent à former ces sels.

Ces réactions fondamentales prouvent que le poids moléculaire de la plupart des acides thioniques les plus condensés est double de celui qui a été adopté jusqu'à présent, c'est-à-dire dans les formules transcrites plus haut. On a, par exemple, d'après mes nouvelles formules :

Acide pentathionique : $5S^2O^2$ dissous = $S^{10}O^{10}$ dissous, réaction qui dégagerait.................	+31,1
Acide tétrathionique : $3S^2O^2$ dissous + $2SO^2$ dissous = S^8O^{10} dissous, réaction qui dégagerait..	+11,1
Acide trithionique : $2S^2O^2$ dissous + $3SO^2$ dissous = S^6O^{10} dissous, réaction qui dégagerait......	+28,6

Ce sont ces quantités de chaleur, résultant de la combinaison des premiers composés oxygénés entre eux, qui expliquent les irrégularités apparentes observées dans la série thionique.

2. *Oxydes du sélénium :*

$Se + O^2$ + eau = SeO^2 dissous : +51,5; ou...........	$+25,7 \times 2$
$Se + O^3 (+ H^2O)$ + eau = $SeO^3.H^2O$ diss. : +73,6; ou	$+24,5 \times 3$

Il y a ici proportionnalité approchée entre l'oxygène et la chaleur dégagée. Mais, en réalité, l'effet est complexe, l'acide sélénieux étant un anhydride et l'acide sélénique un hydrate. En outre, suivant que l'on prendra le sélénium sous tel ou tel état initial, les rapports précédents seront modifiés.

3. *Oxydes du tellure :*

$Te + O^2 = TeO^2$ solide : +78,3; ou..................	$+39,1 \times 3$
$Te + O^3$ + eau = TeO^3 dissous : +99,55; ou..........	$+33,2 \times 3$

Mêmes observations, les états physique et chimique des divers corps mis en jeu n'étant pas comparables. En outre, suivant que l'on prendra le tellure sous tel ou tel état initial, la chaleur totale pourra baisser de 24^{Cal}; ce qui altérerait fortement les rapports précédents.

III. — *Éléments trivalents. — Azote et congénères.*

1. Les *oxydes de l'azote* offrent un intérêt exceptionnel, parce qu'ils résultent de l'union de deux gaz et que la chaleur de forma-



tion de tous ces oxydes a pu être mesurée dans l'état gazeux.

$Az^2 + O = Az^2O$	Az^2O	$-20,6$
$Az + O = AzO$: $-21,6$, soit pour.	Az^2O^2	$-43,2$
$Az^2 + O^3 = AzO^3$	Az^2O^3	$-21,4$
$Az + O^2 = AzO^2$ vers 200° : $-7,8$		
» vers 26°	Az^2O^4 (prédominant)	$-5,0$
$Az^2 + O^5 = Az^2O^5$	Az^2O^5	$-1,2$

Tous ces composés sont endothermiques. Mais la progression thermique y est singulière; le bioxyde étant formé avec une absorption de chaleur plus considérable que le protoxyde.

Au contraire, le bioxyde joue le rôle d'un radical véritable, à partir duquel les autres oxydes sont formés directement et avec des dégagements de chaleur de plus en plus considérables, quoique suivant une progression décroissante. Je les ai déjà examinés à ce point de vue et il est inutile d'y revenir (p. 205). Je signalerai également les deux condensations différentes que présente l'azote, dans une molécule unique de ses divers composés : inégalité de condensation qui rend les comparaisons irrégulières.

Remarquons encore que l'union de l'azote avec le bioxyde d'azote

$$AzO + Az = Az^2O$$

répondrait à un phénomène thermique presque nul, mais positif : $+1,0$. Ce phénomène est accompagné d'ailleurs par une condensation d'un tiers dans le mélange gazeux.

En fait, le protoxyde d'azote joue un rôle à part, parmi les divers oxydes de cet élément : en réalité, c'est un nitrile, dérivé de l'azotate d'ammoniaque. C'est donc à ce type qu'il faudrait le rapporter, pour en discuter la chaleur de formation.

Cependant il existe un acide correspondant, l'acide hypoazoteux, et il convient de comparer de préférence cet acide avec les deux autres acides oxyazotés. Donnons-en donc les chaleurs de formation, à l'état dissous :

		Cal	
Acide hypoazoteux :	$Az^2 + O\ (+ H^2O) +$ eau		
$= Az^2O.\ H^2O$ dissous	....	$-64,6$	$+58,2$
Acide azoteux :	$Az^2 + O^3 (+ H^2O) +$ eau		
$= Az^2O^3.\ H^2O$ ou	$2AzO^2H$ dissous........	$-8,4$	$+33,0$
Acide azotique :	$Az^2 + O^5 (+ H^2O) +$ eau		
$= Az^2O^5.\ H^2O$ ou	$2AzO^3H$ dissous.........	$+28,6$	

En présentant les faits de cette manière, nous observons, comme

dans les cas normaux, un accroissement continu dans la chaleur dégagée avec la proportion d'oxygène. Mais la progression va en diminuant, ainsi qu'il arrive d'ordinaire.

2. Au point de vue thermique, la formation des *oxydes du phosphore* peut être calculée seulement depuis le phosphore ordinaire solide, cet élément présentant des états multiples. Jusqu'ici, en outre, ces oxydes ne sauraient être comparés entre eux que dans l'état dissous, c'est-à-dire en tant qu'acides hydratés; de tels acides exigeant, pour être constitués, la fixation préalable de trois molécules d'eau. Cette dernière fixation enfin constitue deux molécules de chacun de ces acides. Ce sont là des complications multiples, dont il conviendrait de tenir compte dans l'analyse exacte des phénomènes.

On a trouvé, dans les conditions actuelles, et sans aucune distinction.

$P^2 + O\ (+ 3H^2O) +$ eau $= P^2O.3H^2O$ ou $2PH^3O$ dissous	$+80,8$	
		$+169,8$
$P^2 + O^3 (+ 3H^2O) +$ eau $= P^2O^3.3H^2O$ ou $2PH^3O^2$ dissous	$+250,6$	
		$+150,3$
$P^2 + O^5 (+ 3H^2O) +$ eau $= P^2O^5.3H^2O$ ou $2PH^3O^4$ dissous	$+400,9$	

Un atome d'oxygène dégage ainsi successivement

$$+80,8; \quad +84,9; \quad +75,1;$$

nombres peu éloignés les uns des autres. Si l'on pouvait les évaluer depuis le phosphore gazeux, la première valeur serait, suivant toute probabilité, la plus forte : c'est-à-dire que la progression thermique irait en décroissant, pour une même dose d'oxygène fixée successivement.

3. *Les oxydes de l'arsenic* peuvent être comparés entre eux, à l'état anhydre et à l'état dissous. Dans ce dernier état, l'acide arsénieux reste anhydre, tandis que l'acide arsénique forme un hydrate; ce qui ne permet pas une comparaison régulière.

$As^2 + O^3 = As^2O^3$ solide	$+156,4$	$+62,6$
$As^2 + O^5 = As^2O^5$ solide	$+219,0$	
Pour As^2O^3 dissous	$+148,5$	$+76,5$
Pour As^2O^5 dissous (c'est-à-dire $2AsO^4H^3$)....	$+225,0$	

Il y a, sous les deux états, progression thermique. En effet

Dans l'état solide,	chaque O dégage successivement...	+52,1	et	+31,4
Dans l'état dissous,	» » ...	+49,5	et	+38,2

C'est-à-dire qu'il y a un décroissement dans la progression thermique; décroissement qui serait plus marqué avec les corps anhydres, si l'on pouvait le calculer depuis As^2 gazeux. Pour l'état dissous, l'intervalle est moindre, à cause de la réaction additionnelle, due à la formation d'un acide hydraté.

IV. — *Éléments quadrivalents.*

Les oxydes de carbone ont été examinés plus haut, en raison des considérations spéciales auxquelles donne lieu l'état polymérisé de cet élément (p. 207). C'est pourquoi je parlerai ici seulement de l'étain et de ses oxydes anhydres.

$$\left.\begin{array}{ll} Sn + O = SnO \ldots\ldots & +70,7 \\ Sn + O^2 = SnO^2 \ldots\ldots & +141,8 \end{array}\right\} +71,1$$

Il y a proportionnalité de la chaleur dégagée avec l'oxygène combiné, comme si l'étain ne jouait pas de rôle dans la perte d'énergie : ce qui signifie en réalité que son rôle propre est compensé, et peut-être au delà, par la perte d'énergie due à la transformation de cet élément en corps solide, depuis l'état gazeux.

La nécessité de tenir compte, au moins en théorie, de cette dernière perte s'applique d'une manière générale aux combinaisons métalliques que nous allons envisager.

Quatrième subdivision. — *Composés des métaux. Chlorures et analogues.*

1. *Potassium.* — Les deux bromures et les deux iodures de potassium, rapportés à l'état solide, ont été examinés plus haut (p. 212. 213).

On a vu que l'influence des deux atomes de brome, ou d'iode, ajoutés au bromure ou à l'iodure monoatomique pour former un tribromure ou un triiodure, est très faible. Il en résulte que chaque atome de potassium, ajouté aux derniers sels, pour les ramener à l'état monoatomique, dégage presque la même quantité de chaleur que le premier atome entré en combinaison.

2. *Baryum.*

$BaBr^2$ dissous + Br^4 gaz = $BaBr^6$ dissous .... $+19^{Cal},6$

Ce chiffre est égal à $+4^{Cal},8$, avec le brome liquide. En tous cas, il donne lieu aux mêmes remarques que pour le potassium.

3. *Manganèse. — Chlorures.*

Mn + Cl^2 gaz = $MnCl^2$ dissous .... $+128^{Cal},6$
$MnCl^2$ dissous + nHCl + Cl^2 gaz = $MnCl^4$(+ nHCl) dissous.... $+ \ 9^{Cal},2$

Le perchlorure de manganèse existe à l'état de chlorhydrate dissous. On voit que la chaleur de combinaison des deux derniers atomes de chlore est bien inférieure à celle des premiers; précisément comme pour le perchlorure d'hydrogène (p. 215) et le triiodure de potassium. Aussi le perchlorure de manganèse est-il aisément dissociable; il sert d'intermédiaire à la préparation du chlore, au moyen du bioxyde de manganèse, cet oxyde se dissolvant d'abord dans l'acide chlorhydrique à froid, sans dégagement de chlore.

On voit encore que la dissolution du manganèse métallique dans le perchlorure dégagerait une quantité de chaleur peu inférieure à l'union directe du métal avec le chlore.

Bromures.

Mn + Br^2 gaz = $MnBr^2$ dissous	+114,4	+5,7
Mn + Br^3 gaz = $MnBr^3$ dissous	+120,1	

Le sesquibromure a une chaleur de formation minime depuis le protobromure et qui surpasse seulement de $+2^{Cal}$ la chaleur de vaporisation de chaque atome de brome. Elle est comparable à celle de l'iodure ferrique, du perchlorure manganique et des periodures alcalins.

4. *Fer : Sels haloïdes.* — On doublera les formules des protosels, pour les rendre comparables au poids moléculaire des persels. Commençons par les chlorures, les seuls qui aient été étudiés, au point de vue thermique, dans l'état solide.

Chlorures.

	Solide.		Dissous.	
$Fe^2 + Cl^4 = Fe^2Cl^4$...	+164,4	+27,8; ou +13,9×2	+200,2	+55,5; ou 27,7×2
$Fe^2 + Cl^6 = Fe^2Cl^6$...	+192,4		+255,7	

Les quatre premiers atomes de chlore dégagent chacun, en moyenne :

$$+42^{Cal} \text{ à l'état solide}; \quad +50^{Cal} \text{ à l'état dissous}.$$

Les deux derniers :

$$+7^{Cal} \text{ à l'état solide}; \quad +28^{Cal} \text{ à l'état dissous}.$$

La décroissance dans la progression est très marquée pour les deux cas; elle est d'ailleurs bien moindre pour l'état dissous que pour l'état solide, à cause de la formation des hydrates stables.

En sens inverse, chaque atome de fer, Fe, qui concourt à former le perchlorure anhydre, dégage +86,1. Pour le perchlorure dissous, on a : +127,9.

Or, si l'on ajoute un nouvel atome de fer, de façon à ramener ce dernier composé à l'état de protosel :

$Fe + Fe^2Cl^6 = 3FeCl^2$, dégage à l'état anhydre.......	+54,6
dissous.......	+44,6

Il y a également décroissance dans la progression.

Fluorures	$Fe^2 + F^4 = Fe^2F^4$ dissous.............	+254,2	+80,9; ou +40,4 × 2
	$Fe^2 + F^6 = Fe^2F^6$ »	+335,1	
Bromures	$Fe^2 + Br^4$ gaz $= Fe^2Br^4$ dissous........	+171,8	+40,3; ou +20,1 × 2
	$Fe^2 + Br^6$ gaz $= Fe^2Br^6$ »	+212,1	
Iodures	$Fe^2 + I^4$ gaz $= Fe^2I^4$ dissous...........	+122,6	+16,5; ou + 8,2 × 2
	$Fe^2 + I^6$ gaz $= Fe^2I^6$ »	+139,1	

La chaleur de formation est toujours plus faible pour le second degré de combinaison (changement des sels ferreux en sels ferriques).

En outre, cette dernière quantité diminue, quand on passe du fluor au chlore, au brome, à l'iode. La progression est telle que la chaleur de formation de l'iodure ferrique, depuis l'iodure ferreux, soit +8,2 par atome d'iode, diffère peu de la chaleur de vaporisation de l'iode, +6,8. En d'autres termes, la chaleur de formation de l'iodure ferrique, au moyen de l'iode solide et de l'iodure ferreux dissous, est presque nulle; je veux dire du même ordre de grandeur que la chaleur de formation des periodures et des perbromures alcalins (p. 212) : ce qui montre bien que ces derniers doivent figurer, au même titre que les sels ferriques, dans la liste normale des combinaisons. L'iodure ferrique, d'ailleurs, de même que les periodures alcalins, est aisément dissociable.

5. Remarquons encore que l'addition d'un atome de fer avec une molécule double des sels ferreux : chlorure, bromure, iodure, fluorure dissous, dégage sensiblement la même quantité de chaleur : $+45^{Cal}$ environ.

C'est là une conséquence des lois générales qui président à la chaleur de neutralisation des bases par les acides : lois d'après lesquelles le remplacement d'une base par une autre base, en présence d'un acide quelconque, *avec formation d'un sel soluble*, dégage une quantité de chaleur à peu près constante. Nous allons en donner la démonstration :

Soient, en particulier, les sels de protoxyde et de peroxyde de fer : la différence entre les chaleurs de neutralisation de ces deux oxydes par un équivalent d'un même acide étendu, c'est-à-dire par

$$HCl, \quad AzO^3H, \quad \tfrac{1}{2}SO^4H^2, \quad \ldots,$$

a été trouvée, par expérience,

Pour HCl .... +5,2

les mêmes nombres étant admis pour HBr et HI;

Pour HF .... +5,6
Pour AzO^3H .... +4,8
Pour $C^2H^4O^2$ .... +5,4
Pour $\frac{1}{2}SO^4H^2$ .... +6,7

Ces nombres varient d'ailleurs sensiblement avec la dilution. Ils montrent que la loi précédente n'est qu'approchée. En tous cas, ils ne s'écartent pas beaucoup les uns des autres pour les quatre hydracides.

Envisageons maintenant les deux cycles suivants, compris entre un même état initial et un même état final. Soit donc le système initial

$$3Fe + O^3 + 6HCl \text{ étendu.}$$

Premier cycle :

$2Fe + 3O = Fe^2O^3$, dégage .... A
$6HCl$ étendu $+ Fe^2O^3 = Fe^2Cl^6$ dissous $+ 3H^2O$, dégage .... $6N_1$
$Fe + Fe^2Cl^6$ étendu $= 3FeCl^2$ dissous, dégage X

On a donc pour l'état final :

$$3FeCl^2 \text{ dissous} + 3H^2O : X + 6N_1 + A.$$

Deuxième cycle :

$3Fe + 3O = 3FeO$, dégage .... 3 B
$6HCl$ étendu $+ 3FeO = 3FeCl^2$ dissous $+ 3H^2O$, dégage .... 6 N

Soit pour l'état final :

$$3FeCl^2 \text{ dissous} + 3H^2O : 3B + 6N.$$

D'où résulte

$$X + 6N_1 + 3A = 3B + 6N,$$

c'est-à-dire

$$X = 3(B - A) + 6(N - N_1).$$

Ainsi la chaleur dégagée par la fixation du fer sur le perchlorure dépend uniquement de la différence entre les chaleurs d'oxydation du fer dans ses deux oxydes, accrue de la différence des chaleurs de neutralisation de ces mêmes oxydes.

Il en est de même, pour les sels ferreux et ferriques, formés par un autre hydracide, et plus généralement par un acide quelconque. Si donc la différence $N - N_1$ est la même pour d'autres acides que pour les hydracides, la chaleur dégagée par la dissolution du métal dans le persel de fer de ces acides sera la même que dans le cas des hydracides. Avec les sulfates, au contraire, la différence des chaleurs de neutralisation étant supérieure de $1^{Cal},5$, il doit y avoir, pour la dissolution du métal dans le persel, un écart de 9^{Cal}, soit le cinquième environ.

Les mêmes démonstrations s'appliquent à tout métal dont les oxydes sont susceptibles de former deux séries de sels solubles, tels que le manganèse ou l'étain; mais je ne connais guère d'autre exemple que le fer, qui ait été étudié au point de vue thermique. Les développements précédents n'en sont pas moins intéressants pour la discussion des relations thermiques relatives aux proportions multiples des combinaisons.

6. *Cuivre :*

$Cu^2 + Cl^2 = Cu^2Cl^2$ solide ou $2CuCl$	$+70,8$ ou $+35,4 \times 2$
$Cu + Cl^2 = CuCl^2$ solide	$+51,4$
$Cu + Cl^2 = CuCl^2$ dissous	$+62,5$

Ainsi, un atome de cuivre, uni successivement à deux atomes de chlore, dégage $+35,4$ et $+16,0$; les composés étant solides et anhydres. Si le bichlorure était dissous, l'intervalle serait réduit

à moitié : +8,3; mais l'état des deux composés n'est plus comparable, en raison de l'insolubilité du protochlorure.

Si l'on préfère doubler le poids moléculaire du chlorure cuivreux, les deux atomes de cuivre, successivement combinés avec un même poids de chlore, dégageront +51,4 et +29,4. Dans tous les cas, la chaleur dégagée va en décroissant.

7. *Plomb.* — Le plomb forme, comme le manganèse, un perchlorure correspondant au bioxyde, et rendu plus stable par sa combinaison avec l'acide chlorhydrique. Mais la chaleur de formation n'en a pas été mesurée.

8. *Thallium :*

$Tl + Br$ gaz $= TlBr$ dissous....	+41,4	+26,5 ou +13,2 × 2
$Tl + Br^3$ gaz $= TlBr^3$ dissous...	+67,9	

La progression thermique est décroissante, comme pour les cas précédents, ainsi que la stabilité; précisément comme pour les tribromures et triiodures alcalins, et pour les perchlorures précédents. Si l'on retranche la chaleur de vaporisation du brome, l'écart thermique pour chaque atome de brome ajouté au protobromure sera réduit à $+9^{Cal},5$.

Mêmes remarques qu'avec le manganèse et le fer, quant aux résultats thermiques de l'addition du métal au perbromure, de façon à reproduire un protosel.

9. *Mercure :*

$Hg^2 + Cl^2 = Hg^2Cl^2$ ou $2\,HgCl$ solide.	+62,6	ou +31,3 × 2
$Hg + Cl^2 = HgCl^2$	+53,3	

Un atome de mercure, uni successivement à 2 atomes de chlore, dégage : +31,3 et +22,0.

Si l'on préfère doubler le poids moléculaire du chlorure mercureux, les 2 atomes de mercure, successivement unis avec un même poids d'oxygène, dégageront +53,3 et +9,3.

La faible valeur indiquée pour le second terme montre que le mercure doit s'en séparer aisément.

Cet écart thermique est à peu près le même, +8,1, entre 2 atomes de mercure, unis successivement à un même poids de brome (p. 211).

Entre 2 atomes de mercure, unis successivement à un même

poids d'iode, l'écart thermique est égal à +3,5; valeur pareillement faible. Ces relations semblent donc fort générales pour les periodures métalliques.

10. *Argent. — Chlorures :*

$Ag + Cl = AgCl$......... +29,0
$Ag^2 + Cl = Ag^2Cl$........ +29,5 ou +14,7 × 2

Le second atome d'argent dégage une quantité de chaleur presque nulle; ce qui répond aux relations signalées pour le mercure, en les accentuant davantage.

Fluorures :

$Ag + F = Ag\ F$........ +29,0
$Ag^2 + F = Ag^2F$........ +23,9 Soit +11,9 × 2

Mêmes observations.

On voit par cet exposé que le fait de la décroissance thermique avec le nombre d'atomes de l'élément halogène métallique, surajoutés au composé normal, est un fait général dans l'étude des composés halogènes des métaux : dans tous les cas, on aboutit à des composés formés avec un dernier dégagement de chaleur faible ou nul.

Les conclusions théoriques, relatives à l'atomicité des éléments, que l'on a coutume de tirer de l'existence des persels de fer, ou de mercure, par exemple, sont donc légitimes au même degré pour les persels de potassium ou d'argent.

CINQUIÈME SUBDIVISION. — *Oxydes métalliques.*

1. *Les peroxydes de potassium et de sodium* sont connus; mais leur chaleur de formation n'a pas été déterminée, pas plus que celle des nombreux peroxydes métalliques que l'on peut obtenir avec le concours du bioxyde d'hydrogène.

2. L'hydroxylamine dissoute pourrait être envisagée comme un *peroxyde d'ammonium :*

$$Az + H^5 + O = (AzH^3 + H^2O)\text{dissous, ou } AzH^4 \left\{ \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \right. \ldots \quad +90,0$$
$$Az + H^5 + O^2 = (AzH^3O + H^2O\ \text{diss., ou } AzH^4 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix} \right. \ldots \quad +92,8$$
(différence : +1,8)

Ce peroxyde d'ammonium serait assimilable aux peroxydes de baryum et de manganèse. Le premier peroxyde représenterait, en réalité, un hydrate instable, dont on connaît seulement l'anhydride. Mais il y a cette différence essentielle que ce prétendu peroxyde ne se dédouble pas en protoxyde et oxygène. La discussion de cette manière de voir nous entraînerait trop loin.

3. *Bioxyde de baryum :*

$$Ba + O = BaO \text{ anhydre, dégage } A^{Cal},$$

A étant une quantité de grandeur comparable à la chaleur d'oxydation du strontium (+131,2). Puis

$$BaO + O = BaO^2, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +12,1$$

La décroissance thermique est évidente.

4. *Chrome :*

$$Cr^2O^3 (\text{précip.}) + O^3 \text{ gaz} + \text{eau} = 2\,CrO^3 \text{ dissous} \ldots\ldots \quad +16^{Cal},4$$
$$\text{soit} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +\ 5^{Cal},5 \times 3$$

Il n'est pas douteux que ce nombre ne soit fort inférieur à la chaleur dégagée par les premiers atomes d'oxygène unis au chrome.

Une addition ultérieure d'oxygène engendre l'acide perchromique, Cr^2O^7 ou CrO^4; mais, d'après les propriétés de ce composé instable, une telle addition d'oxygène répond à un phénomène endothermique, comme dans le cas de l'acide persulfurique.

5. *Manganèse :*

		Pour O.
$Mn + O = MnO$ (hydrate précipité).........	$+\ 95,1$	$+\ 21,6$
$Mn + O^2 = MnO^2$ (hydrate précipité)........	$+116,7$	
$Mn^2 + O^7 (+ H^2O) +$ eau $= Mn^2O^7, H^2O$ diss. ou $2\,MnO^4H$.		$+187,7$

L'addition des 5 derniers atomes d'oxygène répond dès lors à une absorption de chaleur, soit

$$187,7 - 2,334 = -45,7,$$

c'est-à-dire $-9,1$ pour un atome d'oxygène.

Les deux premiers oxydes donnent lieu à la même remarque que le chlorure du même métal; tous deux étant exothermiques,



avec des valeurs thermiques décroissantes avec la fixation graduelle de l'oxygène. Mais le dernier composé oxydé est endothermique; ce qui accuse une constitution toute spéciale, ainsi qu'il a été dit plus haut. Sa fonction chimique est d'ailleurs toute différente; en outre la formation de ce corps, à l'état d'acide dissous et hydraté, n'est pas comparable à celle des deux premiers oxydes, précipités insolubles.

Si l'on rapporte les chaleurs dégagées au même poids d'oxygène, on trouve

$O + \frac{2}{7}Mn$	$+26,9$
$O + \frac{1}{2}Mn$	$+58,3$
$O + Mn$	$+95,1$

La chaleur va croissante avec la dose de manganèse combinée avec un même poids d'oxygène.

Un atome de manganèse combiné à l'oxygène dégage....	$+91,1$
» » combiné avec le bioxyde pour former du protoxyde........	$+73,6$
» » combiné avec l'acide permanganique pour former du bioxyde.	$+137,0$

Cette irrégularité est due à l'excès d'énergie, résultant de la formation d'un composé endothermique. Elle se retrouve dans la série d'oxydation du soufre et dans celle de l'iode.

6. *Fer.*

Protoxyde : $Fe + O = FeO$ (précipité hydraté)...	$+68,9$
Peroxyde : $Fe^2 + O^3 = Fe^2O^3$ » ...	$+193,1$
Oxyde magnétique : $Fe^3O^4 = F^3O^4$ (anhydre).....	$+270,7$
L'addition d'un atome d'oxygène au protoxyde pour former du peroxyde dégage..................	$+53,3$

Avec un même poids de fer, on a donc

$Fe + O$	$+68,9$
$Fe + \frac{4}{3}O$	$+90,2$
$Fe + \frac{3}{2}O$	$+96,5$

c'est-à-dire qu'un atome d'oxygène ajouté au protoxyde,

Pour former l'oxyde magnétique, dégage....	$+63,9$
Pour former le protoxyde, dégage..........	$+55,2$

Il y a décroissance dans les chaleurs dégagées successivement.

L'oxyde magnétique, en tant que résultant de la combinaison des deux oxydes extrêmes

$$FeO + Fe^2O^3 = Fe^3O^4,$$

est formé avec dégagement de +8,7.

Pour un même poids d'oxygène, on a encore

$O + \frac{2}{3}Fe$	+64,4
$O + \frac{3}{4}Fe$	+67,7
$O + Fe$	+68,9

On voit que la chaleur dégagée est presque la même, pour un même poids d'oxygène. Le maximum répond cependant au protoxyde.

Cherchons encore la chaleur dégagée par l'union d'un atome de fer avec ses oxydes.

Cet atome combiné avec l'oxygène dégage	+68,9
» » avec le peroxyde, pour former du protoxyde	+13,5 }
pour former de l'oxyde magnétique.	+39,2 }
» » enfin avec l'oxyde magnétique, pour former du protoxyde	+ 4,9

Il y a là un maximum remarquable pour l'oxyde magnétique; mais le nombre de molécules mises en jeu est différent dans les trois cas.

Ces résultats ont leur importance en métallurgie.

7. *Cobalt.*

$Co + O = Co\,O$ (précipité hydraté)	+ 64,1
$Co^2 + O^2 = Co^2O^3$ »	+152,1

Pour un même poids de cobalt, Co^2, on a

$$+128,2 \quad \text{et} \quad +152,1;$$

soit un excès de +25,8, répondant à l'addition d'un atome d'oxygène. La chaleur dégagée va donc en diminuant. Notons enfin que le nombre +25,8 est la moitié du chiffre +53,3 obtenu avec le fer.

Pour un même poids d'oxygène, on trouve

$$+64,1 \quad \text{et} \quad +50,7.$$

Il y a également décroissance thermique, et elle est bien plus accentuée que pour le fer, c'est-à-dire que le peroxyde de cobalt est moins stable que le peroxyde de fer.

8. *Plomb :*

$$\left.\begin{array}{ll} Pb + O = PbO \ldots\ldots & +50,8 \\ Pb + O^2 = PbO^2 \ldots\ldots & +63,4 \end{array}\right\} +12,6$$

Pour un même poids d'oxygène :

$$+50,8 \quad \text{et} \quad +31,7.$$

Toujours décroissance dans la succession des dégagements thermiques, et pour les deux sens.

L'addition du plomb, Pb, au bioxyde, PbO^2, qui joue un rôle capital dans la théorie des accumulateurs, dégage +38,2.

9. *Thallium :*

$$\left.\begin{array}{ll} Tl^2 + O = Tl^2O \text{ dissous.} & +39,7 \\ Tl^2 + O^3 = Tl^2O^3 \text{ dissous.} & +87,6 \text{ ou } +29,2 \times 3 \end{array}\right\} +47,9 \text{ ou } +24,0 \times 2$$

Même décroissance dans les dégagements de chaleur, tant pour un même poids de métal que pour un même poids d'oxygène.

10. *Cuivre :*

$$\left.\begin{array}{ll} Cu^2 + O = Cu^2O \ldots\ldots & +43,8 \\ Cu^2 + O^2 = Cu^2O^2 \text{ ou } 2CuO. & +79,4 \text{ ou } +39,7 \times 2 \end{array}\right\} +34,6$$

L'accroissement est presque proportionnel à celui du poids de l'oxygène, quoique un peu inférieur au chiffre calculé.

L'addition d'un atome Cu au bioxyde, CuO, dégage seulement +4,1.

11. *Argent :*

$$\begin{array}{ll} Ag^2 + O = Ag^2O \ldots\ldots & -7,0 \\ Ag^4 + O^3 = Ag^4O^3 \ldots\ldots & +21,0 \text{ ou } +7,0 \times 3 \end{array}$$

La chaleur dégagée est proportionnelle à l'oxygène fixé.

Pour un même poids d'argent, elle s'accroît de moitié seulement; c'est-à-dire que l'addition de l'argent au sesquioxyde ne produit aucun effet thermique.

12. *Palladium :*

$$\left.\begin{array}{lll} Pd + O = PdO \text{ (hydrate précipité).} & +21,0 \\ Pd + O^2 = PdO^2 \quad » & +29,1 \end{array}\right\} +8,1$$

La chaleur dégagée décroît pour le deuxième atome d'oxygène. Pour un même poids d'oxygène, on a respectivement

$$+14,5 \quad \text{et} \quad +21,0,$$

c'est-à-dire que Pd fixé sur PdO^2 dégage $+12^{Cal},9$.

D'après l'ensemble de ces résultats, la chaleur dégagée dans la formation des oxydes métalliques, avec un même poids d'oxygène, est toujours maximum pour le premier oxyde. Elle est rarement proportionnelle à l'oxygène fixé, quoiqu'elle tende à s'en rapprocher dans certains cas (étain, fer, argent); mais, en général, elle va en décroissant avec la dose d'oxygène précédemment ajoutée, sans que ce décroissement obéisse pourtant à une loi régulière.

Cependant (sauf le cas de l'acide permanganique), la chaleur dégagée dans ces additions successives demeure toujours positive : ce qui signifie que le métal ajouté au peroxyde, de façon à le ramener à un degré d'oxydation inférieur, dégage toujours moins de chaleur que le même poids de métal uni à l'oxygène pour former cet oxyde inférieur.

§ 9. — Oxydation des composés binaires.

1. Pour démontrer complètement l'influence thermique exercée par les proportions multiples, il convient d'examiner, non seulement l'oxydation des éléments, mais aussi celle des composés binaires : un grand nombre de sels étant formés par l'addition successive de plusieurs atomes d'oxygène avec un premier composé, tel que chlorure, sulfure, etc. Il n'y a pas lieu d'ailleurs d'examiner à ce point de vue d'autres éléments que l'oxygène, ni d'autres groupes que les composés binaires des métaux et du soufre, en Chimie minérale du moins; aucune mesure thermique n'ayant été effectuée en dehors de cet ordre de combinaisons. J'exposerai brièvement les faits observés.



2. Soit d'abord les *chlorures*

KCl.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
	Cal			
$+O$: Hypochlorite.......	»		−11,7	− 6,7
$+O^3$: Chlorate...........	−11,9	+19,7	−17,4	
$+O^4$: Perchlorate........	+ 7,8		+ 0,3	+17,7
NaCl.				
$+O$: Hypochlorite.......	»		−11,9	− 5,5
$+O^3$: Chlorate...........	+13,1	+15,5	−17,4	
$+O^4$: Perchlorate........	+ 2,4		+ 0,2	+17,6
$\frac{1}{2}$BaCl^2.				
$+O$: Hypochlorite.......	»		−11,4	− 5,35
$+O^3$: Chlorate...........	−12,95	+15,1	−16,75	
$+O^4$: Perchlorate........	+ 2,15		+ 0,8	+17,55

Ainsi, dans l'*état solide*, il y a absorption de chaleur lorsqu'on passe du chlorure au chlorate; ce qui répond au caractère exothermique de la décomposition des chlorates. Mais, au contraire, la formation des perchlorates est exothermique depuis les chlorures et, par conséquent, *a fortiori*, depuis les chlorates. Cependant, il n'existe aucune dissociation ni réversibilité connue entre les chlorures et les perchlorates.

A l'*état dissous*, il y a absorption de chaleur pour les hypochlorites, en tant que formés depuis les chlorures; l'absorption est plus considérable pour les chlorates; tandis que la formation des perchlorates est exothermique. On sait que ces derniers corps, à l'état de dissolution, ne sont réduits par aucun corps connu; tandis que les chlorates et les hypochlorites sont faciles à réduire.

Ces réactions répondent à la progression thermique, qui passe aussi par un minimum. Mais, si on la rapporte au poids de l'oxygène, toujours dans l'état dissous, on trouve, pour le poids $O = 16^{gr}$, c'est-à-dire pour un atome total fixé :

	K.	Na.	$\frac{1}{2}$Ba.
Hypochlorites....	−11,7	−11,9	−11,4
Chlorates........	− 5,8	− 5,8	− 5,6
Perchlorates.....	+ 1,9	+ 0,6	+ 0,54

La plus forte absorption de chaleur répond donc au premier degré d'oxydation; elle est moindre pour les chlorates et elle se change en dégagement de chaleur pour les perchlorates. J'ai insisté ailleurs (p. 224) sur les conséquences chimiques de cette progression.

3. *Bromures* :

KBr.	Composés solides.	Tout dissous.	
$+O$: Hypobromite.....	»	$-3,6$	
$+O^3$: Bromate.........	$-11,3$	$-16,0$ ou $-5,3 \times 3$	$+12,4$

Le bromate répond à la plus forte absorption de chaleur, soit comme valeur absolue, soit comme proportionnalité à l'oxygène fixé.

4. *Iodures* :

KI.	Composés solides.	Tout dissous.	
O^3 : Iodate.........	$+45,9$	$+45,1 = +15,0 \times 3$	
O^4 : Periodate.....	»	$+32,7 = +\ 8,2 \times 4$	$-12,4$

Les deux composés sont exothermiques; mais il y a absorption de chaleur lorsqu'on passe de l'iodate au periodate. La marche des phénomènes et leur progression sont donc différentes pour les oxysels des trois éléments halogènes. J'ai déjà présenté la même observation pour les acides correspondants (p. 225).

5. *Sulfures. — Monosulfures.*

Potassium : K^2S.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
$+O^3$: Sulfite...	$+169,7$		$+161,1$	
$+O^4$: Sulfate...	$+240,8$	$+71,1$	$+226,2$	$+65,1$

Chaque atome d'oxygène dégage :

Dans la formation du sulfite solide....	$+56,6$	Dissous	$+53,7$
En passant du sulfite au sulfate......	$+71,1$	»	$+65,1$

Ici, il y a accroissement dans la chaleur dégagée par le dernier atome d'oxygène.

Pour un même poids d'oxygène combiné

$O + \frac{1}{4} K^2S$	$+60,2$	et	$+56,5$
$O + \frac{1}{3} K^2S$	$+58,6$	et	$+53,7$

L'addition de K^2S au sulfate dégagerait donc de la chaleur, soit $+43$ à l'état solide, et $+33$ à l'état dissous.

Sodium : Na^2S.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
$+O^3$	$+172,1$		$+159,8$	
$+O^4$	$+238,8$	$+66,7$	$+224,2$	$+64,6$

O dégage successivement....	$+57,4$ et	$+66,7$	(état solide)
	$+53,2$ et	$+64,6$	(état dissous)

$O + \frac{1}{4} Na^2S$............	$+59,7$ (état solide);	$+56,0$ (état dissous)
$O + \frac{1}{3} Na^2S$............	$+57,4$ »	$+53,2$ »



Mêmes remarques.

Ammonium : Am^2S.	Tous corps dissous.		Pour O.
$+O^3$	+156,3	+67,1	52,1 × 3
$+O^4$	+223,4		55,8 × 4

Mêmes remarques.

Lithium : $Li^2S + O^4$, dégage, le composé dissous...... +224,2

Le sulfite n'a pas été étudié.

O^4 combiné pour former un sulfate solide dégage avec CaS : +226,6; avec SrS : +230,9; avec BaS : +236,9; toutes valeurs fort voisines de celles du potassium et du sodium. Les sulfites n'ont pas été étudiés.

Magnésium : MgS.	Composé solide.		Pour O.
$+O^3$	+143,5	+78,0	47,8 × 3
$+O^4$	+221,5		45,3 × 4

Ici la progression serait de signe contraire (?).

Donnons enfin, à titre de renseignement, la chaleur de formation des sulfates métalliques, à partir des sulfates précipités; les sulfites n'ont pas été étudiés.

	MnS.	FeS.	CoS.	NiS.	ZnS.	CdS.
O^4 + MS (sulfate solide)....	+203,8	»	»	»	+186,6	+185,5
O^4 + MS (sulfate dissous)..	+217,6	+210,9	+207,0	+211,2	+205,0	+197,2

	CuS.	PbS.	KS.	HgS.	Ag^2S.
O^4 + MS (sulfate solide)....	+172,1	+195,4	+200,1	+155,6	+164,1
O^4 + MS (sulfate dissous)..	+187,9	»	+191,8	»	+159,6

La chaleur dégagée par la formation des sulfates va ainsi en diminuant dans la série des métaux, sans que la diminution surpasse sensiblement un tiers pour les cas extrêmes.

6. *Polysulfures :*

Potassium : K^2S^2 (1).	Composés solides.			Tous corps dissous.	
$+O^3$: Hyposulfite..	+166,7	+49×2		+151,7	+45,8×2
$+O^5$: Pyrosulfite..	+264,7	+43,1		+243,3	+51,5
$+O^6$: Dithionate...	+307,8	+60,9	+20,6×2	+284,8	+20
$+O^7$: Pyrosulfate..	+368,7	−19,7		»	
$+O^8$: Persulfate...	+349,0			+324,5	

(1) On admet que la chaleur dégagée par l'addition de S au monosulfure est proportionnelle à l'excès de la chaleur dégagée par l'addition de S^2.

D'après cette liste, chaque atome d'oxygène dégage :

	Solide.		Dissous.	
Dans la formation de l'hyposulfite...	+55,6		+50,6	
Dans la formation du pyrosulfite....	+52,9		+48,7	
soit depuis l'hyposulfite		+49,2		+45,8
Dans la formation du dithionate.....	+51,3		+47,5	
soit depuis le pyrosulfite		+43,1		
Dans la formation du pyrosulfate ...	+52,7			
soit depuis le dithionate		+60,9		+51,5
Dans la formation du persulfate.....	+43,6		—41,1	
soit depuis le pyrosulfate........		—19,7		

Le persulfate forme ici exception, ainsi qu'il a été dit ailleurs, à cause de sa formation endothermique depuis le sulfate. Pour les autres, il y a presque proportionnalité entre la chaleur dégagée et le poids de l'oxygène. Cependant le pyrosulfate répond à un maximum. La progression est d'ailleurs peu régulière, à cause de la différence de constitution des acides du soufre (*voir* p. 228), laquelle domine l'influence générale de la loi des proportions multiples.

Sodium : Na^2S^2.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
$+O^3$: Pyrosulfite	+163,8	+140,4	+144,2	+141,6
$+O^6$: Dithionate......	+304,2		+285,5	

Les valeurs ici sont presque proportionnelles à l'oxygène; elles sont voisines d'ailleurs de celles qui concernent le bisulfure de potassium, mais les données sont moins nombreuses.

Ammonium : Am^2S^2.	Solide.			Dissous.		
$+O^5$: Pyrosulfite...	+233,5	ou	+46,7×5	+236,2	ou	+47,2×5
$+O^8$: Persulfate ...	+324,3	ou	+40,5×8	+323,4	ou	+40,4×8

Les nombres obtenus pour l'état dissous sont voisins de ceux relatifs au potassium. L'anomalie du persulfate se retrouve.

7. *Sulfhydrates :*

KHS.	Composés solides.	Tous corps dissous.			
$+O^3$: Bisulfite...	»	+146,0	+61,6	ou	+48,7 × 3
$+O^4$: Bisulfate..	+211,6	+207,6			

Il y a accroissement pour le dernier atome d'oxygène fixé; conformément à ce qui arrive en général pour les sulfates.

Le sulfhydrate de sodium, NaHS, en fixant O^4, dégage à l'état solide : +212,8; dissous : +207,6, valeurs voisines du potassium. Mais le bisulfite, trop instable, n'a pas été étudié.

Le sulfhydrate d'ammonium, AmHS, en fixant O^4, dégage à l'état solide : +204,6; dissous : +208,4. Ces valeurs sont également voisines.

8. *Séléniures :*

Na^2Se.			État dissous.	
$+O^3$	$+55,3 \times 3$	ou	+165,9	+25,5
$+O^4$			+191,4	

Ici la fixation du dernier atome d'oxygène dégage bien moins de chaleur que celle des trois premiers; contrairement à ce qui arrive pour les sulfures. On rentre dès lors dans le cas le plus général.

NaHSe, en fixant O^4, dans l'état dissous, dégage : +165,6; ou $+41,4 \times 4$.

9. *Formation des oxysels de l'azote :*

Az + K.	État dissous.	
$+O^2$: Hypoazotites (1)	+ 58,1	+30,8
$+O^2$: Azotites	+ 88,9	+21,8
$+O^3$: Azotates	+110,7	

Az + Am.	État solide.		État dissous.	
$+O^2$: Azotites	+65,0	+23,6	+60,2	+22,2
$+O^3$: Azotates	+88,6		+82,4	

Az + Ag.	État solide.		État dissous.	
$+O$: Hypoazotites	−17,2	+28,5		
$+O^2$: Azotites	+11,3	+17,4	+ 2,5	+20,5
$+O^3$: Azotates	+28,7		+23,0	

La progression thermique est décroissante.

Mais le premier atome répond à une absorption de chaleur pour l'hypoazotite d'argent; circonstance qui montre bien l'influence spéciale du métal et de sa chaleur d'oxydation propre, mise en opposition avec celle de l'azote, cette dernière étant négative. Dès lors, si la chaleur d'oxydation du métal est très considérable, comme

(1) Demi-molécule.

il arrive pour le potassium, la première combinaison d'oxygène sera accompagnée par un dégagement de chaleur prépondérant dont l'influence dominera l'absorption de chaleur attribuable à la formation du composé oxyazoté qui s'unit à l'oxyde métallique. Mais, si la chaleur d'oxydation du métal est faible, le point de départ de la progression initiale pourra être négatif.

Ces observations méritent attention, comme manifestant bien les influences distinctes des éléments d'un système, perdant leur énergie dans l'acte de la combinaison.

10. *Formation des oxysels du phosphore :*

Sels monobasiques.	$(P + Na + H^2)$.	État dissous.			
$+ O^2$	: Hypophosphite.....	$+201,6$	$+76,5$	ou	$+100,8 \times 2$
$+ O^3$	: Phosphite..........	$+278,1$	$+86,9$	ou	$+ 92,7 \times 3$
$+ O^4$	: Phosphate.........	$+395,0$		ou	$+ 91,2 \times 4$

Sels bibasiques.	$(P + Na^2 + H)$.	État solide.			
$+ O^3$	: Phosphite..........	$+353,4$	$+61,5$	ou	$+117,8 \times 3$
$+ O^4$	: Phosphate.........	$+414,9$		ou	$+107,3$

Sels bibasiques.	$(P + Na^2 + H)$.	État dissous.			
$+ O^3$	: Phosphite..........	$+344,3$	$+75,7$	ou	$+114,8 \times 3$
$+ O^4$	: Phosphate..........	$+420,0$		ou	$+105,0 \times 4$

Dans tous les cas, le premier degré d'oxydation dégage, par atome d'oxygène combiné, plus de chaleur que le suivant.

Avec les sels acides, les deux degrés d'oxydation suivants vont au contraire en croissant, au point de vue de la chaleur dégagée; tandis que, pour les sels bibasiques, il y a décroissance thermique.

Ces variations répondent à la diversité des fonctions et il ne paraît pas utile de les discuter davantage; les faits connus dans cet ordre étant trop peu multipliés, pour autoriser des conclusions générales.

Les observations précédentes sont relatives aux fonctions salines, c'est-à-dire aux combinaisons ternaires, où interviennent des métaux. Il serait intéressant de soumettre à une discussion semblable les combinaisons qui ne renferment point de métaux; mais on ne connaît en Chimie minérale qu'un seul groupe de combinaisons ter-

naires, formées entièrement de métalloïdes pour lesquelles les données thermiques aient été mesurées. Voici les résultats obtenus :

11. *Oxychlorure de soufre :*

	Composé gazeux.	Composé liquide.
Chl. de thionyle : $(S+Cl^2)+O = SCl^2O^2$....	+40,9	+47,4
» de sulfuryle : $(S+Cl^2)+O^2 = SCl^2O^2$....	+82,8	+89,9

Pour les deux premiers chlorures, à l'état gazeux, la chaleur dégagée est sensiblement proportionnelle à l'oxygène fixé. Si l'on envisageait, ainsi qu'il convient, le soufre comme gazeux, ces deux nombres devraient être accrus d'une même quantité, $+A$; ce qui ferait disparaître la proportionnalité, le premier chiffre l'emportant alors de $\frac{A}{2}$ sur la moitié du second.

A l'état liquide, le premier chiffre l'emporte sur le second pour un motif analogue, attendu que les deux nombres sont accrus de la chaleur de vaporisation respective de chaque composé, laquelle a une valeur voisine; la différence deviendrait plus forte, si on les rapportait au soufre gazeux. En somme cependant, et dans l'état actuel des corps envisagés, la proportionnalité demeure approchée.

§ 10. — Cas divers.

1. L'influence des proportions multiples sur la chaleur dégagée intervient encore :

Dans la formation des sels polybasiques et des sels acides;

Dans la formation des hydrates;

Et dans celle des corps polymérisés.

Mais elle se complique alors, en raison de l'intervention de diverses autres lois, qui réclament une discussion spéciale; elle sera présentée ailleurs.

En Chimie organique, on retrouve également le rôle thermique des proportions multiples :

Dans la formation des corps homologues;

Dans les substitutions chlorées, nitrées, amidées, oxyhydriques, éthylées et analogues, acétylées et analogues;

Dans les fixations et éliminations d'eau, d'acide chlorhydrique, d'acide carbonique, etc.

J'avais ébauché cette étude dans les *Annales de Chimie et de Phy-*

sique, en 1865 (4e série, t. VI, p. 334 à 442), et j'y suis revenu depuis bien souvent. M. Stohmann l'a également approfondie par de nombreuses expériences; mais la discussion complète du problème exigerait un Ouvrage spécial. Je me bornerai aujourd'hui, pour compléter les notions générales relatives à la combinaison de l'oxygène, à signaler quelques séries caractéristiques, dont j'avais déjà indiqué l'existence dès 1865 et sur lesquelles j'ai exécuté depuis des déterminations multipliées. Je commencerai par les séries où les corps formés par oxydation successive possèdent la même fonction.

2. *Formation d'alcools :*

Éthane C^2H^6 (gaz).	Composé liquide.		
$+O$: Alcool monoatomique....	$+46,6$	$+42,4$	$+46,6$
$+O^2$: Glycol diatomique.......	$+89,0$		$+44,5\times 2$

Propane C^3H^8, gaz.	Composé liquide.		
$+O$: Alcool monoatomique....	$+48,1$	$+49,1$	$+48,1$
$+O^2$: Glycol diatomique.......	$+97,2$		$+48,6\times 2$
$+O^3$: Glycérine triatomique...	$+131,2$	$+46,0$	$+43,7\times 3$

La fonction engendrée est la même, et la chaleur dégagée est à peu près proportionnelle à l'oxygène fixé, c'est-à-dire à un seul élément; toutefois avec une tendance sensible à la décroissance. Si l'on envisageait les trois alcools dans l'état gazeux, cette tendance serait compensée et au delà pour le premier terme.

L'oxygène fixé répond ici, en fait, à une substitution de H^2 par H^2O; ou, dans le langage symbolique ordinaire, à une substitution de H par HO (hydroxyle), substitution qui se trouve ainsi définie au point de vue thermique.

Dans le cas où la fixation de l'oxygène sur un carbure répond à une fonction différente, telle que la formation simultanée de l'aldéhyde et de l'eau, au lieu du glycol :

$$C^2H^6 + O^2 = C^2H^4O + H^2O \quad \text{au lieu de} \quad C^2H^6O^2,$$

la chaleur dégagée s'élève à $+102^{Cal},8$, au lieu de $+89,0$: soit $+51,4$ par atome d'oxygène fixé.

Ainsi le changement de fonction ajoute ici son influence à celui de la proportion multiple d'oxygène.

Cependant, il convient de remarquer que cette différence dispa-

raît en grande partie lorsqu'on rapporte la réaction aux corps gazeux, attendu que, dans le cas du glycol, une seule molécule gazeuse devient liquide, tandis qu'il y en a deux lors de la formation de l'aldéhyde.

3. *Formation de phénols :*

Benzine, C^6H^6, gaz. — *Composés solides.*

+ O : Phénol	+ 48,1	
+ O^2 : Oxyphénol (valeur moyenne)...	+ 99,4	ou +49,7 × 2
+ O^3 : Pyrogallol	+149,0	ou +49,7 × 3

Proportionnalité approchée avec l'oxygène fixé, c'est-à-dire avec un seul élément de la combinaison, comme dans les cas précédents. La valeur numérique même, trouvée pour les phénols, soit + 49^Cal^, est voisine de la valeur trouvée pour les alcools, laquelle oscille entre + 45 et + 48; et le rapprochement serait plus marqué si l'on rapportait les phénols à l'état liquide, comme les alcools.

4. *Formation d'aldéhydes :*

L'eau prend naissance simultanément.

Éthane, C^2H^6, gaz.

+ O^2 : Aldéhyde :	$= C^2H^4O + H^2O$ (ald. et eau liq.)....	+102,8	
+ O^4 : Glyoxal :	$= C^2H^4O^2 + 2H^2O$ (ald. sol., eau liq.)..	+200	ou +100 × 2

Proportionnalité approchée, avec décroissance dans la progression thermique. Un seul élément, l'oxygène, domine toujours le phénomène. La chaleur dégagée pour chaque atome d'oxygène fixé est plus forte notablement qu'avec les alcools.

5. *Formation d'acides :*

L'eau prend naissance simultanément.

Butane, C^4H^{10}, gaz.

		Etat actuel.	
+ O^3 : (Acide butyrique)	$= C^4H^8O^2 + H^2O$.....	+197,8	ou +65,9 × 3
+ O^6 : (Acide succinique)	$= C^4H^6O^4 + 2H^2O$.....	+362,4	ou +60,7 × 6

Les deux fixations successives d'oxygène répondent à une même fonction répétée : la chaleur dégagée est sensiblement proportion-

nelle à l'oxygène fixé. Le changement d'état de l'acide succinique (solide) n'a qu'une faible influence sur d'aussi grands nombres. Il en est de même des variétés d'états isomériques du carbure, ou des acides.

En tout cas, la chaleur dégagée est plus forte que pour les alcools, qui dégagent environ $+46^{Cal}$ par atome d'oxygène fixé, et pour les aldéhydes, qui en dégagent $+51$. Cette progression thermique de l'alcool à l'aldéhyde et à l'acide traduit les changements de fonction.

6. *Oxydation avec changement de fonction.* — Voici deux séries, pour lesquelles on possède un certain nombre de valeurs thermiques, relatives aux degrés successifs d'oxydation, accomplis avec changement de fonction.

Éthylène, C^2H^4, gaz.

$+O$:	Aldéhyde, C^2H^4O liquide	$+71,7$
$+O^2$:	Acide acétique, $C^2H^4O^2$ liquide	$+131,8$ ou $+65,9\times 2$
$+O^3$:	» glycolique, $C^2H^4O^3$ solide	$+174,9$ ou $+58,3\times 3$
$+O^4$:	» oxyglycolique, $C^2H^4O^4$ solide	$+215,7$ ou $+53,9\times 4$
$+O^5$:	» oxalique, $C^2H^2O^4$ sol. + H^2O liquide.	$+277,6$ ou $+55,5\times 5$

Propylène, C^3H^6, gaz.

$+O$:	Aldéhyde liquide	$+75,7$ env.
$+O^2$:	Acide propionique liquide	$+131,9$ ou $+66,0\times 2$
$+O^3$:	» lactique liquide	$+176,8$ ou $+58,9\times 3$
$+O^4$:	....	
$+O^5$:	» malonique sol. + H^2O liquide	$+282,7$ ou $+56,5\times 5$
$+O^6$:	» tartronique sol. + H^2O liquide	$+344,2$ ou $+57,4\times 6$
$+O^7$:	....	
$+O^8$:	» mésoxalique sol. + $2H^2O$ liquide.	$+440,1$ ou $+55,0\times 8$

Les deux séries montrent que la première fixation d'oxygène, avec formation d'aldéhyde, est celle qui dégage le plus de chaleur : ce qui pourrait s'expliquer d'ailleurs, parce que cette fixation comprend la transformation du gaz générateur en liquide.

La proportionnalité demeure ensuite approximative au seul élément oxygène, avec une certaine tendance à la décroissance, comme il arrive dans la plupart des cas.

Le changement de fonction qui amène l'aldéhyde à l'état d'acide donne lieu à un dégagement de chaleur plus considérable. Au delà, les variations dans la progression thermique sont moins accentuées et ce n'est pas ici le lieu de les discuter à fond.

J'ai cru devoir emprunter ces indications à la Chimie organique et à ses séries régulières, afin de mieux caractériser les résultats isolés et insuffisamment coordonnés, faute de termes de comparaison, que fournissent les combinaisons minérales.

§ 11. — Fonctions chimiques.

La nature de la fonction exerce une influence capitale sur la chaleur dégagée par la réaction d'un même élément, ainsi qu'il ressort déjà des résultats précédents. Voici à cet égard des énoncés plus circonstanciés :

1° J'ai établi, par de nombreuses expériences, que les composés organiques de même fonction dégagent à peu près la même quantité de chaleur, lorsqu'ils éprouvent une même transformation chimique. Ainsi, on observe les valeurs approximatives qui suivent :

	Cal
La fixation de H^2 sur les carbures éthyléniques..............	+22
» de O sur un aldéhyde, avec formation d'acide.....	+73
» de H^2O sur un carbure, avec formation d'alcool...	+17
L'union d'un hydracide gazeux avec un carbure éthylénique..	+15
La fixation des éléments de l'eau sur un éther composé, sans changement d'état..............................	+ 2 env.
La fixation des éléments de l'eau sur un amide..............	+ 1
» sur un chlorure acide.......	+ 2 à + 5
La formation d'un éther nitrique au moyen de l'acide nitrique pur..	+ 5 à + 6
La formation d'un dérivé nitré............................	+36

2° Les corps isomères de même fonction ne dégagent que des quantités de chaleur très petites, par leur transformation réciproque. Mais il y a, au contraire, un dégagement de chaleur plus ou moins grand, quand la fonction chimique change.

3° Les mêmes relations se retrouvent parfois, en Chimie minérale. Ainsi, les bases alcalines, en formant des sels dissous avec les acides énergiques, dégagent, en général, de $+13^{Cal}$ à $+16^{Cal}$; les protoxydes des métaux oxydables proprement dits, fer, nickel, cobalt, cadmium, zinc, en formant des sels, de +10 à +13, etc.

4° Les divers états allotropiques du soufre solide se changent les uns dans les autres avec des dégagements de chaleur faibles ou nuls, etc.

5° L'étroite analogie qui existe entre les poids atomiques, comme entre la plupart des propriétés du nickel et du cobalt, se retrouve

dans la presque identité des chaleurs de formation de leurs composés binaires.

Le fer demeure aussi voisin du nickel et du cobalt, sous le double rapport du poids atomique et de la chaleur de combinaison.

6° Parmi les métaux à équivalents inégaux, le calcium (Ca = 40) et le strontium (Sr = 87,6) donnent lieu à de pareils rapprochements thermiques.

Il en est de même du thallium (Tl = 204) comparé au plomb (Pb = 207); du platine (Pt = 198) comparé au palladium (Pd = 106).

De même, le chlore et le brome gazeux, unis soit à l'iode, soit même à l'oxygène, à équivalents égaux.

De même, les chlorures, les bromures, les iodures phosphoreux et arsénieux, comparés deux à deux, etc.

Ce genre de rapprochements est trop marqué dans plusieurs des cas précédents pour être accidentel. Cependant, chose étrange, il fait place, avec le plus grand nombre des éléments, à une relation bien différente et que nous allons exposer.

§ 12. — Influence de la masse chimique des éléments analogues.

1. Les éléments, appartenant à une même famille de métalloïdes, lorsqu'ils s'unissent avec un corps simple donné, pour former des composés comparables, dégagent, dans la plupart des cas, des quantités de chaleur d'autant moindres que la masse chimique des éléments est plus considérable. La stabilité du composé décroît dans le même rapport. Enfin, la décroissance s'étend parfois jusqu'au changement de volume, produit par la combinaison des éléments solides formant un composé également solide : circonstance qui permet d'entrevoir la signification mécanique des relations précédentes. On l'examinera dans un paragraphe distinct.

2. Citons quelques chiffres, en commençant par les composés hydrogénés.

1° Soient les éléments halogènes (famille des chloroïdes) combinés avec l'hydrogène; ce cas est le plus simple de tous, puisqu'il s'agit de corps gazeux unis à volumes égaux et sans condensation :

	Cal
H + F = HF (20gr), dégage	+38,5
H + Cl = HCl (36gr,5), dégage	+22,0
H + Br gaz = HBr (81gr)	+12,3
H + I gaz = HI (128gr)	+ 0,4



Ces chiffres répondent bien à la stabilité relative des hydracides. Le fluor, dont l'équivalent est le moindre de tous, fournit l'hydracide le plus stable. Mais les masses chimiques des éléments, soit 19, 35, 5, 80, 127, varient en sens inverse. Une valeur thermique presque nulle répond même au chiffre le plus élevé.

En effet, d'après ces données, les poids atomiques des éléments varient à peu près comme les nombres 1, 2, 4, 6; et les quantités de chaleur, comme les nombres 4, 2, 1, 0. Les uns et les autres suivent une progression numérique approximative.

2° Les composés hydrogénés de la famille des sulfuroïdes, pris sous la forme gazeuse, donnent lieu à une progression analogue. Mais notre ignorance relative à la chaleur de vaporisation et aux états allotropiques multiples de ces éléments ne permet pas de la pousser à la même précision.

	Cal
$H^2 + O$ dégage, le composé étant supposé gazeux.	+59,0
$H^2 + S$ (octaédrique)	+ 4,8
$H^2 + Se$ (métallique)	—25,1
$H^2 + Te$ (cristallisé)	—34,9

La stabilité est en raison de la grandeur relative de ces quantités de chaleur; tandis que les masses chimiques, 16, 32, 79, 127, varient en sens opposé. Les deux dernières valeurs thermiques sont même négatives.

3° De même, les composés hydrogénés de la famille des azotoïdes, sous des réserves semblables relativement aux chaleurs de transformation en gaz de ces éléments :

	Cal
$Az + H^3$, dégage	+12,2
P solide $+ H^3$	+ 4,8
As crist. $+ H^3$	—44,2
Sb crist. $+ H^3$	—86,8

Les poids atomiques sont ici : 14, 31, 75, 122. Les dernières valeurs thermiques sont encore négatives.

4° Enfin les hydrures quadrivalents :

C sol. $+ H^4 = CH^4$	+18,9
$Si + H^4 = SiH^4$	— 6,7

les poids atomiques étant 12 et 28. La signification générale des phénomènes demeure la même.

5° Observons encore que, dans la série des carbures d'hydrogène

les plus simples, on observe des relations analogues, pour un même poids d'hydrogène entré en combinaison, soit quatre atomes :

						Cal
4H formant	le formène,	s'unissant	à 12gr	de carbone	en dégageant.	+ 18,9
»	l'éthane,	»	à 16gr	»	» .	+ 15,5
»	l'éthylène,	»	à 24gr	»	en absorbant.	— 14,6
»	l'acétylène	»	à 48gr	»	» .	—116,2

Si chacun de ces carbures était formé par un radical distinct, on aurait une série semblable à celles des métalloïdes.

3. On pourrait observer que, dans chacune des trois familles d'éléments, les valeurs thermiques décroissent à peu près suivant une progression arithmétique, dont la raison serait voisine de 10 à 12. Mais ce genre de rapprochements numériques est fort incertain.

4. Les mêmes relations générales s'observent entre la chaleur de formation et le poids atomique, lorsque l'on combine les trois éléments halogènes, soit avec un même métalloïde, phosphore, arsenic, bore, silicium, soit avec un même métal. Elles subsistent, malgré les perturbations apportées par la diversité d'état physique des composés.

Dans tous les cas connus, la chaleur de formation d'un chlorure métallique surpasse celle du bromure correspondant, laquelle surpasse à son tour celle de l'iodure [1]. La différence entre les chiffres observés varie d'un métal à l'autre, en restant comprise entre des limites peu étendues, quoique plus rapprochées pour l'argent, le platine et le mercure que pour les autres métaux; mais elle ne change jamais de signe.

En outre, cette différence demeure plus forte lorsqu'on passe d'un bromure à l'iodure du même métal, que lorsqu'on passe du chlorure au bromure; c'est-à-dire que l'ordre des chaleurs de formation est constamment inverse de celui des poids atomiques. Aussi le chlore déplace-t-il le brome, et le brome déplace-t-il l'iode, dans toute la série des composés métalliques.

5. De même, la chaleur de formation des oxydes métalliques surpasse toujours celle des sulfures correspondants, et cela de quan-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 217 et 218.

tités comprises entre 30^{Cal} et 50^{Cal} pour les métaux faciles à oxyder, mais qui se réduisent à 20^{Cal}, à 10^{Cal} et même à 4^{Cal}, pour le cuivre, le mercure et l'argent.

6. J'ai présenté d'abord ces généralités dans les cas les plus nets, afin de les mettre en évidence; mais il importe de dire qu'elles cessent d'être applicables aux éléments halogènes, unis entre eux ou avec l'oxygène.

Ainsi, le chlore et le brome gazeux dégagent sensiblement la même quantité de chaleur, en s'unissant avec l'iode, à équivalents égaux. Soit l'iode supposé gazeux :

ICl.................................	+13,6
IBr.................................	+13,0

Les acides hypochloreux, hypobromeux et hypoiodeux dissous sont formés aussi, depuis leurs éléments gazeux, avec des dégagements de chaleur très voisins. La similitude de fonction des composés semble jouer ici un rôle prépondérant.

Cependant l'ordre thermique relatif est troublé et interverti pour les oxacides plus oxygénés de ces mêmes éléments chloroïdes, aussi bien que pour ceux du groupe des sulfuroïdes et du groupe des azotoïdes, ainsi que le montre la comparaison des nombres donnés plus haut (p. 224-225).

L'ordre thermique relatif aux hydrures est également fort différent de celui des oxydes, pour les divers groupes de métalloïdes.

7. Si l'on compare maintenant la chaleur dégagée par les divers métaux, unis avec un même élément négatif, on retrouve souvent quelque indice d'une relation entre la grandeur de l'équivalent et la petitesse de la chaleur dégagée; relation signalée plus haut pour les éléments halogènes, comparés dans leur union avec un même métal.

Ainsi, l'aluminium ($Al = 27,4$), en formant un oxyde, un chlorure, etc., dégage presque deux fois plus de chaleur que le fer ($Fe = 56$), formant un sesquioxyde, un sesquichlorure correspondants, etc.

Le magnésium ($Mg = 24$) dégage bien plus de chaleur que le manganèse ($Mn = 55$), ou le zinc ($Zn = 65$), en formant un oxyde, un chlorure correspondants.

Le platine, l'or, l'argent, dont les poids atomiques comptent parm

les plus élevés, sont aussi ceux dont l'union avec l'oxygène ou le chlore dégage le moins de chaleur.

8. Mais ces relations souffrent bien des exceptions.

Ainsi, j'ai parlé plus haut des métaux analogues, qui dégagent des quantités de chaleur fort voisines dans leurs combinaisons parallèles; soit que leurs poids atomiques soient égaux, comme le nickel et le cobalt, c'est-à-dire rentrent dans la loi; ou bien qu'ils y fassent exception par leur inégalité (calcium et strontium, thallium et plomb, platine et palladium).

A la vérité, nous pouvons invoquer ici la similitude de fonction pour expliquer ces rapprochements thermiques. Ceci montre que deux lois différentes entrent en conflit dans ces circonstances; c'est-à-dire que deux ordres de variables, dont la valeur est comparable, interviennent pour déterminer la fonction thermique.

Au contraire, le manganèse et le fer, dont les poids atomiques sont si voisins, ont des chaleurs d'oxydation (94,8-69,0) et de chloruration fort inégales. La chaleur de chloruration du potassium (105) surpasse également celle du sodium (97,3), laquelle l'emporte sur celle du lithium (93,5); contrairement à ce que la grandeur relative des trois poids atomiques (39-23-7) aurait permis d'induire.

9. De même, si l'on compare les chaleurs de formation des oxydes à celles des chlorures, bromures, iodures correspondants d'un même métal, l'ordre relatif des métaux s'intervertit à plusieurs reprises, lorsqu'on passe d'un métalloïde à l'autre. Je rappellerai que cette inversion, corrélative de celle des affinités elles-mêmes, et les expériences qu'elle suggère, m'ont fourni l'une des plus fortes preuves en faveur des théories thermochimiques [1].

10. J'ai cru devoir exposer tout cet ensemble de faits et de rapprochements numériques avec une sincérité complète. Tels qu'ils sont, ils me paraissent mettre en évidence une influence réelle de la grandeur des masses chimiques élémentaires sur la grandeur de la chaleur dégagée par leur combinaison; influence que celles d'un autre genre, dues à la similitude de fonction chimique, et diverses circonstances mal connues viendraient parfois dissimuler.

11. En général, on peut concevoir l'intervention de la masse des

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 480 à 503.

éléments pour diminuer la stabilité des combinaisons, et par conséquent la chaleur dégagée; on peut la concevoir, dis-je, d'une manière assez simple, en remarquant que le système formé par deux molécules sera d'autant plus exposé à se détruire sous l'influence des mouvements d'ensemble du système (rotations, vibrations, etc.) que ces deux molécules seront plus pesantes (*voir* aussi p. 55).

On pourrait encore penser, s'il était permis d'exprimer ici une hypothèse hardie, on pourrait penser, dis-je, que la matière primordiale, dont les condensations multiples semblent constituer nos éléments actuels (p. 168), perdra une dose d'énergie d'autant plus grande qu'elle formera un élément plus condensé. Par suite, la réserve d'énergie inhérente aux éléments, et qui se dépense par degrés dans la formation de leurs combinaisons, sera plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, dans les éléments à équivalents légers que dans les éléments lourds.

Cette considération est analogue à celles que nous avons développées plus haut (p. 205 et suiv.), en parlant des combinaisons multiples de deux éléments; c'est-à-dire qu'elle semble établir un nouveau rapprochement entre les éléments à masse chimique considérable et certains corps composés.

12. La synthèse des composés organiques diversement condensés, synthèse dont nous n'avons pu réaliser jusqu'ici l'analogue dans l'étude de nos éléments actuels, peut apporter quelque lumière sur l'origine de la relation précédente, ainsi que sur l'origine de la relation en apparence contraire, en vertu de laquelle certains éléments de même fonction, quoique de masse inégale, dégagent les mêmes quantités de chaleur dans leurs combinaisons parallèles.

En effet, j'ai montré ([1]) que les corps isomères de même fonction forment avec les autres corps des combinaisons parallèles, en dégageant une même quantité de chaleur. Or, on observe précisément la même relation pour le cobalt et le nickel, dans l'ensemble de leurs combinaisons.

J'ai également établi qu'il en est de même des corps homologues et des corps polymères de fonction pareille, tels que l'éthylène, le propylène, l'amylène, polymères et homologues; radicaux comparables à certains égards au groupe des éléments calcium, baryum,

---

([1]) *Bulletin de la Société chimique*, 2ᵉ série, t. XXVIII, p. 535; 1877.

strontium; ou bien au groupe platine et palladium; au groupe plomb et thallium. Or, nous avons vu que ces métaux, pris deux à deux, dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur; en s'unissant aux éléments négatifs, ces corps simples jouent le même rôle que les radicaux composés.

D'autre part, en Chimie organique, lorsqu'un corps se transforme en un isomère de fonction différente, on observe souvent un dégagement de chaleur considérable. Il est clair que si deux isomères de ce genre, doués de fonctions différentes, engendrent des composés de même type, la chaleur dégagée pourra être et est, en effet, souvent fort inégale.

A fortiori, en sera-t-il de même si l'on compare des corps polymères ou homologues de fonction différente, mais susceptibles d'engendrer des composés de même type. Or c'est là précisément ce qui arrive en Chimie minérale, lorsque des éléments aussi dissemblables que le soufre et le manganèse, ou bien le chlore et ce même manganèse, engendrent des sels de même type (chromates comparés aux sulfates; perchlorates, comparés aux permanganates et aux persulfates, etc.).

13. Quoi qu'il en soit, la chaleur de combinaison, étudiée en dehors de toute surcharge accidentelle due aux changements d'états physiques, est une fonction complexe de plusieurs variables, parmi lesquelles le poids des masses élémentaires, leur nombre relatif, enfin la fonction du composé résultant, jouent un rôle essentiel. Or, ce sont là trois données d'un caractère général, qui peuvent être définies dès aujourd'hui, et qui pourront sans doute être introduites plus tard dans les calculs, indépendamment de la nature individuelle des éléments.

§ 13. — Sur la relation entre les volumes moléculaires des combinaisons et les quantités de chaleur dégagées dans leur formation.

1. On a souvent examiné la question de savoir si la stabilité des composés ne serait pas en relation avec la condensation éprouvée par leurs éléments, dans l'acte de la combinaison. C'était une conséquence des idées de Berthollet sur le rôle de la cohésion dans les réactions, et il existe une littérature entière relative à cette question. Sans prétendre la discuter ici dans toute son étendue, je me propose de réunir ici quelques données propres à la mieux définir. En effet, la stabilité des composés est corrélative, toutes choses égales

d'ailleurs, avec la chaleur dégagée dans leur formation, et il convient de voir si cette relation s'étend aux volumes moléculaires, c'est-à-dire à la condensation des éléments, sous la triple forme gazeuse, liquide ou solide.

2. Sous forme gazeuse, il suffit de comparer la formation similaire des quatre hydracides : fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique ; tous quatre sans condensation et avec des dégagements de chaleur très inégaux. Les nombres obtenus excluent donc toute relation générale de ce genre.

3. Passons aux composés solides. Nous allons d'abord citer les faits propres à l'appuyer ; puis nous signalerons des phénomènes tout à fait opposés.

On sait que les éléments halogènes possèdent le même volume moléculaire dans l'état gazeux. Ils possèdent aussi des volumes voisins dans l'état liquide, car

$35^{gr},5$	de chlore liquide à 0°	occupent	24^{cc}
80	de brome liquide à 0°	»	25
127	d'iode liquide vers 120°	»	31

valeur qui se rapprocherait des précédentes, si on pouvait la calculer pour la même température.

Il est probable qu'il en serait de même pour l'état solide ; mais nous ne possédons pas les données nécessaires.

Or, les volumes moléculaires de sels haloïdes, même isomorphes, soit à l'état solide, soit à l'état dissous, sont au contraire très inégaux.

En effet, à la température ordinaire :

				Différence.	Différence.
KCl solide	($74^{gr},1$)	occupe	$36^{cc},2$	$7^{cc},8$	$17^{cc},3$
KBr »	(119,1)	»	44,0		
KI »	(166,0)	»	53,5		

KI surpasse KBr, qui l'emporte sur KCl.

Ce n'est pas là un résultat isolé ; car on observe à peu près les mêmes différences numériques entre les volumes moléculaires des chlorures, bromures, iodures, acides de la Chimie organique, tels que les chlorure et iodure acétiques (liquides) ; on les observe encore dans beaucoup d'autres cas.

Elles subsistent, quoique avec des valeurs différentes, dans la comparaison des volumes moléculaires des sels métalliques (plomb,

mercure, argent), ainsi que dans celle des composés qui renferment plusieurs équivalents d'un corps halogène.

En effet, à la température ordinaire :

			Différence.	Différence.
$\frac{1}{2}$	$PbCl^2$ solide (278^{gr},0) occupe	24^{cc},4	3^{cc},3	13^{cc},8
	$PbBr^2$ » (367) »	27,7		
	PbI^2 » (461) »	38,2		
$\frac{1}{2}$	$HgCl^2$ (271,1)	25,5	4,9	11,1
	$HgBr^2$	30,4		
	HgI^2	36,6		
	HgCl (235^{gr},5)	33,6	4,8	9,2
	HgBr	38,4		
	HgI	42,8		
	AgCl (143,5)	28,1	1,5	18,6
	AgBr	29,6		
	AgI	46,7		

Ces différences se retrouvent également, avec des valeurs numériques presque identiques, entre les dissolutions étendues des chlorures, bromures, iodures de potassium, de sodium et d'ammonium. Voici les nombres observés :

		Différence.	Différence.
$KCl + 200H^2O$. Le volume moléculaire de la liqueur surpasse celui de l'eau qu'elle renferme de	+25^{cc}	8^{cc}	19^{cc}
$KBr + 200H^2O$. Le volume moléculaire de la liqueur surpasse celui de l'eau qu'elle renferme de	+33		
$KI + 200H^2O$. Le volume moléculaire de la liqueur surpasse celui de l'eau qu'elle renferme de	+44		
$NaCl + 200H^2O$	+16	18	
$NaI + 200H^2O$	+34		
$AmCl + 200H^2O$	+37,5	17,5	
$AmI + 200H^2O$	+54		

De même, le volume moléculaire de $HI + nH^2O$, pour les solutions étendues, surpasse le volume de $HCl + nH^2O$, de $+ 17^{cc},3$;

Celui de $HBr + nH^2O$ surpasse celui de $HCl + nH^2O$, de $+ 7^{cc},3$.

Ce sont toujours approximativement les mêmes excès.

Quelles que soient les conditions de mécanique moléculaire, qui règlent, d'une part, ces égales différences, trop multipliées pour être

attribuées au hasard, et, d'autre part, ces inégalités considérables, on peut cependant observer, d'une manière générale, que le volume d'un composé chloré demeure, dans tous les cas, inférieur à celui du composé bromé; lequel à son tour est surpassé, dans tous les cas connus (sous le même état physique), par le volume du composé iodé correspondant.

4. Les différences précédentes semblent jeter quelque jour sur un problème général d'une haute importance, je veux dire l'*état des éléments dans les combinaisons*. En effet, ces différences expriment l'écart entre les volumes moléculaires des éléments (I — Cl et Br — Cl) dans les combinaisons correspondantes. Or on voit que ces volumes ne sont pas identiques, même pour les composés isomorphes.

Au contraire, la différence entre les volumes moléculaires des mêmes éléments libres, sous la forme liquide et probablement sous la forme solide, est petite, comme il vient d'être exposé.

Ainsi, l'union du chlore avec un élément quelconque donne lieu à une contraction plus grande que l'union du brome avec le même élément; les bromures, à leur tour, sont plus condensés que les iodures. C'est ici le lieu d'observer que la plupart des iodures métalliques occupent un volume voisin de celui de leurs éléments. Il peut même le surpasser, ce qui arrive pour l'iodure d'argent; les iodures de plomb et de mercure sont dans le même cas.

Toutes ces circonstances sont en rapport avec les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés, à partir des éléments. En effet, la formation des chlorures dégage plus de chaleur que celle des bromures, laquelle l'emporte à son tour sur celle des iodures. Or la contraction est d'autant plus grande, comme le montrent les faits rappelés tout à l'heure, que la chaleur dégagée est plus considérable. Il y a plus : dans cet ordre de combinaisons,

La formation des composés analogues, formés par une famille d'éléments qui offrent une différence à peu près constante entre leurs volumes moléculaires, répond également à une différence à peu près constante entre les quantités de chaleur dégagées.

Précisons les rapprochements. La formation de 1 équivalent de chlorure alcalin dissous, ou même solide, depuis les éléments, dégage à peu près 11 Calories de plus que celle du bromure correspondant, et 26 Calories de plus que celle de l'iodure correspondant. Ces chiffres se retrouvent sensiblement avec la même valeur

pour les trois hydracides, pris dans un état comparable, tel que l'état gazeux, ou bien l'état dissous. Ils se retrouvent encore à peu près dans la formation des chlorures, bromures, iodures acides de la Chimie organique.

Or tous ces composés sont précisément ceux qui offrent une différence presque constante entre leurs volumes moléculaires :

$$(\mathrm{I}-\mathrm{Cl})=17,3;$$
$$(\mathrm{Br}-\mathrm{Cl})=7,3.$$

Il y a plus; le rapport des deux nombres relatifs aux volumes moléculaires :..., $\frac{17,3}{7,3}=2,4$,
est à peu près le même que le rapport des excès thermiques correspondants :..., $\frac{26}{11}=2,4$;
et il ne s'écarte même pas beaucoup du rapport analogue entre les différences des équivalents des trois éléments

$$\frac{127-35,5}{81-35,5}=\frac{91,5}{45,5}=2,0.$$

En d'autres termes, les changements de volume produits par la substitution des éléments dans les composés isomorphes, ou tout au moins analogues, sont à peu près proportionnels aux quantités de chaleur dégagées dans cette substitution : changements de volume et quantités de chaleur étant corrélatifs de la différence des poids atomiques.

Ces relations paraissent indiquer que la formation par les éléments des chlorures, bromures et iodures isomorphes ou correspondants, comparés deux à deux sous un même état physique : — par exemple sous la forme *solide* (sels alcalins); sous la forme *liquide* (chlorure acétique et analogues); sous la forme *dissoute* (sels alcalins et hydracides, à des concentrations pareilles); — cette formation, dis-je, donne lieu à des travaux moléculaires semblables. Dans tous les cas, la contraction est d'autant plus grande que la chaleur dégagée est plus considérable. Cette dernière relation, envisagée isolément, se manifeste dans une multitude d'autres combinaisons. Ainsi on pourrait citer la contraction énorme accomplie dans la formation de la potasse, l'hydrate à l'état solide occupant un volume inférieur à celui du potassium qui l'a fourni, même sans compter l'oxygène et l'eau.

5. Gardons-nous cependant d'attribuer à ces rapprochements une généralité absolue; car je vais signaler maintenant des faits dont la signification est toute différente, sinon même opposée.

Comparons d'abord les sels ammoniacaux et les sels des alcalis fixes.

Les sels de l'ammoniaque et des alcalis fixes diffèrent dans leurs volumes moléculaires, si on les compare à la fois à l'état solide et à l'état dissous.

Sous forme solide, le chlorhydrate d'ammoniaque

$$(AzH^4Cl)$$

occupe un volume ($35^{cc},2$), un peu moindre que le chlorure de potassium

$$(KCl = 37^{cc},8);$$

de même l'azotate d'ammoniaque

$$(AzO^6AzH^4 = 46^{cc})$$

comparé à l'azotate de potasse ($48^{cc},3$).

Mettons ces sels solides en présence de l'eau : le chlorhydrate, comme l'azotate d'ammoniaque, se dilate d'abord en se dissolvant pour former des liqueurs saturées, le volume des liqueurs surpassant de 4^{cc} environ les volumes réunis de l'eau et du sel; puis la dilution produit à la fois une absorption de chaleur et une contraction, qui ramène le volume de la liqueur à être à peu près la somme de ceux de l'eau et du sel solide : le fait est constaté pour le chlorhydrate, comme pour l'azotate.

Les deux sels de potasse, au contraire, en se dissolvant dans l'eau, donnent lieu à une contraction dès le début: contraction voisine de 8^{cc} pour les solutions saturées, et qui croît encore de plusieurs centimètres cubes, et progressivement avec la dilution, toujours avec absorption de chaleur.

Entre les volumes moléculaires des solutions étendues ($200\,H^2O$) des sels de potasse et d'ammoniaque correspondants, il existe un écart qui, sans être constant, demeure voisin de 10^{cc}, par opposition à ce qui vient d'être signalé pour les sels solides. En outre, c'est le volume du sel ammoniacal dissous qui surpasse celui du sel de potasse dissous, contrairement à ce qui arrive pour les sels solides.

Un tel excès (10^{cc}) du volume moléculaire des sels ammoniacaux dissous sur celui des sels potassiques est néanmoins bien moindre que celui qui sépare les deux alcalis, ammoniaque et potasse, dis-

sous (38^{cc}). En d'autres termes, la contraction que l'on observe dans la formation d'un sel, au moyen de l'acide et de la base étendus, est plus grande de 28^{cc} environ, pour le sel ammoniacal dissous que pour le sel potassique correspondant. Or, la chaleur dégagée par la substitution de la potasse dissoute à l'ammoniaque dissoute, dans un sel ammoniacal dissous, s'élève à $+1^{Cal},30$ environ.

La substitution théorique de la potasse à l'ammoniaque dans un sel dissous, opérée à température constante, produit donc à la fois un dégagement de chaleur et une dilatation, c'est-à-dire deux effets physiques que l'on a coutume de regarder comme opposés l'un à l'autre.

Toutes ces circonstances se retrouvent, aux valeurs numériques près, dans la formation comparée des sels de soude et des sels d'ammoniaque.

Elles montrent comment on passe par des travaux successifs, soit dans l'état solide, soit dans l'état dissous, depuis l'état moléculaire du gaz ammoniac, AzH^3, qui appartient à un type bien différent de celui de l'hydrate de potasse, KHO, jusqu'à l'état moléculaire du chlorhydrate, $(AzH^4)Cl$, ou de l'azotate d'ammoniaque, $AzO^3(AzH^4)$; ces derniers appartenant au contraire au même type que le chlorure, KCl, ou l'azotate, AzO^3K, de potassium.

6. La formation des composés explosifs donne lieu à la fois à des absorptions de chaleur et à des contractions très fortes à partir de leurs éléments, ou des produits de leur décomposition : ce qui est en contradiction formelle avec les énoncés de la page 264.

Ainsi, j'ai montré que le nitrate de méthyle liquide, dont la densité est égale à 1,182, se décompose, avec un très grand dégagement de chaleur, soit 1431^{cal} pour 1^{gr}, à la pression normale, ou $+107^{Cal},7$ pour 1 molécule ; chiffre qui serait accru si les gaz étaient plus condensés. Or il donne par là naissance à de l'acide carbonique, de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'eau, corps dont la densité sous forme liquide (ou le covolume), même aux plus basses températures, demeure voisin de l'unité. Le volume des produits (77^{cc} environ), supposés ramenés à la densité 1, est donc, en tous cas, supérieur à celui du nitrate de méthyle (65^{cc}). La transformation inverse répondrait dès lors à une forte contraction, accompagnée d'une absorption de chaleur considérable.

Soit maintenant l'eau oxygénée, se décomposant en eau et oxygène. La densité de l'eau oxygénée étant 1,452, celle de l'eau 1,0 et celle de l'oxygène liquide 0,9, d'après Wroblewsky. En admet-

tant le même chiffre pour l'hydrogène, le volume moléculaire des produits serait voisin de 38^{cc}, celui du composé étant 23,4; c'est-à-dire que la décomposition donne lieu à la fois à un dégagement de chaleur ($+21^{Cal},7$ pour une molécule environ, l'oxygène étant gazeux, à la pression normale, et dès lors davantage pour l'oxygène condensé) et à une dilatation de 62 centièmes du volume initial; dilatation qu'aucune pression réalisable ne saurait compenser.

Soit encore le fulminate de mercure. Sa densité étant 4,43, son volume moléculaire égale $109^{cc},7$. Or le volume des produits de sa décomposition (mercure liquide, oxyde de carbone et azote, le covolume de ces derniers étant supposé répondre à la densité 1) serait $113^{cc},3$: il y aurait donc dilatation de 3 centièmes. La chaleur dégagée par la décomposition d'une molécule est égale à $114^{Cal},5$, sous la pression normale, et elle serait plus forte, si l'oxyde de carbone était plus condensé. C'est la grande densité du corps primitif et cette dilatation, jointes à la chaleur considérable dégagée et à la vitesse de détonation, qui expliquent le caractère brisant du fulminate de mercure, ainsi que la façon dont les gaz produits par son explosion laissent sur les métaux les plus durs des empreintes, tracées comme au burin. J'ai insisté ailleurs sur ces points et montré comment ils rendent compte des propriétés de détonateur, si caractéristiques dans le fulminate de mercure ([1]). En tout cas, nous avons ici à la fois chaleur dégagée et contraction.

Soit enfin l'azotate d'ammoniaque. Sa densité étant 1,74, son volume moléculaire sera $46^{cc},8$. Or la décomposition d'une molécule en azote, oxygène et eau liquide dégage $+50^{Cal},1$, sous la pression normale; chiffre qui serait accru si les gaz étaient ramenés au covolume qui répondrait à la densité 1. Le volume des produits condensés étant environ 80, il y aurait dilatation de 71 centièmes, par le fait de l'explosion.

Les relations que je signale en ce moment sont d'autant plus intéressantes, je le répète, qu'elles s'appliquent à des composés explosifs; c'est-à-dire tels que leur régénération au moyen des produits de décomposition exigerait une absorption de chaleur considérable. Cependant une semblable formation donne lieu à des contractions de volume énormes, contractions non moins fortes que celles qui répondent aux combinaisons exothermiques les mieux caractérisées.

C'est là un résultat d'une grande importance et qui contredit la

---

([1]) *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 92; t. II, p. 258 et *passim*.

généralité des rapports que l'on a souvent cherché à établir entre les changements de volume et la chaleur des réactions chimiques.

7. On peut pousser la démonstration jusqu'à l'évidence par l'étude des combinaisons gazeuzes, forme sous laquelle les lois de la Mécanique chimique apparaissent avec plus de simplicité.

En effet, d'une part, il existe des combinaisons endothermiques, et même les plus caractérisées de toutes, dans lesquelles le volume des produits gazeux est égal à celui des composants. Tel est le bioxyde d'azote, AzO, formé de deux gaz unis sans condensation, mais avec une absorption de $-21^{Cal},6$. Tels sont encore l'acétylène, C^2H^2, formé avec absorption de $-58^{Cal},1$, et le cyanogène, C^2Az^2, formé avec absorption de $-73^{Cal},9$; et cependant ces gaz se décomposent en produisant un volume d'hydrogène (ou d'azote) égal à leur volume propre, sans préjudice de celui du carbone.

De même l'ozone, qui est de l'oxygène condensé dans le rapport de 3 à 2, est formé avec une absorption de $-29^{Cal},6$ par molécule.

On peut citer une preuve plus forte encore, pour établir qu'il n'existe aucune relation nécessaire entre le volume d'un composé et sa stabilité, ou sa chaleur de formation : il suffit de comparer une série de gaz, appartenant à une même famille, formés avec la même condensation, mais dans laquelle on passe de certaines combinaisons exothermiques à d'autres combinaisons endothermiques. Soient, par exemple :

	Cal
Le gaz aqueux, $H^2 + O$....................	—59
L'hydrogène sulfuré, $H^2 + S$...............	— 4,8
L'hydrogène sélénié, $H^2 + Se$..............	—24,8
L'hydrogène telluré, $H^2 + Te$..............	—35,0

De même encore :

	Cal
L'ammoniaque, $Az + H^3$....................	+12,2
L'hydrogène arsénié : $As + H^3$............	—44,2
L'hydrogène antimonié : $Sb + H^3$..........	—86,8

8. En résumé, et sans contester qu'il puisse exister, dans certaines conditions et dans certains groupes de composés, des relations particulières entre la densité et la stabilité des composés, il n'en est pas moins certain que, soit dans l'état gazeux, soit dans l'état liquide, soit dans l'état solide, il n'existe aucune relation, absolument générale et indépendante de toute autre donnée, entre la condensation d'une matière composée et sa stabilité.

CHAPITRE VII.

ISOMÉRIE.

§ 1. — Définitions.

1. Un seul et même corps, pris à la même température, sous la même pression, et avec une composition chimique invariable, peut affecter des états différents, dont la diversité comprend à la fois ses propriétés physiques et ses propriétés chimiques.

2. Dans certains cas, la diversité ainsi manifestée disparaît, toutes les fois que le corps traverse une combinaison : c'est l'*isomérie physique*.

3. Dans d'autres cas, le corps modifié peut être engagé, sous chacun de ses états, dans des combinaisons distinctes et définies, puis en être dégagé, en reprenant ses propriétés originelles caractéristiques : c'est l'*isomérie chimique*.

L'isomérie, dans les corps simples, porte le nom d'*allotropie*.

Nous allons comparer les diverses classes d'isoméries sous le rapport thermique, en commençant par l'étude de l'isomérie chimique [1] et en développant les conséquences générales ; puis nous examinerons spécialement l'isomérie, telle qu'on l'observe en Chimie minérale.

§ 2. — Polymérie.

Dans l'étude normale de l'isomérie chimique, il est nécessaire de faire de nouvelles distinctions. En effet, les isomères chimiques

(1) *Voir* sur ce sujet : *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société chimique de Paris en 1863. Chez Hachette. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. VI, p. 346; 1865. — 5e série, t. X, p. 376. — *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVIII, p. 530; 1877.

peuvent d'abord différer les uns des autres par le nombre des molécules assemblées, l'un d'eux possédant un poids moléculaire dont les autres sont les multiples : telle est la *polymérie*. Nous citerons comme exemples la benzine, C^6H^6 ou $(C^2H^2)^3$, le styrolène, C^8H^8 ou $(C^2H^2)^4$, l'hydrure de naphtaline, $C^{10}H^{10}$ ou $(C^2H^2)^5$, etc., tous carbures *polymères* de l'acétylène C^2H^2, lequel est le corps *monomère*, dont la condensation directe les engendre.

Les corps polymères se distinguent de leur monomère par une densité plus considérable, sous les trois états : gazeux, liquide et solide ; par un point d'ébullition plus élevé, etc. Au contraire, leur chaleur spécifique est à peu près la même sous l'unité de poids, étant proportionnelle à leur poids moléculaire (*voir* p. 164).

En général, la transformation d'un corps monomère en son polymère dégage de la chaleur ; ce phénomène étant assimilable à une combinaison chimique proprement dite. C'est ce que montre le Tableau suivant.

Formation des corps polymères. — Réactions directes.

Chlore : $Cl + Cl = Cl^2$	+ 31,3?	
Peroxyde d'azote : $2AzO^2 = Az^2O^4$ gaz	+ 12,8	
Acide acétique : $2C^2H^4O^2 = C^4H^8O^4$ gaz	+ 14,4	

SÉRIES CYCLIQUES : *Dérivés de l'acétylène :*

Benzine	$3C^2H^2 = C^6H^6$ gaz	+161	ou 53,7 × 3
	» liquide	+170,2	ou 56,7 × 3
Styrolène	$4C^2H^2 = C^8H^8$ gaz	+208 env.	ou 52 × 4
	» liquide	+216,3	ou 54,1 × 4

SÉRIE NORMALE : *Amylène :*

Diamylène	$2C^5H^{10}$ gaz $= C^{10}H^{20}$ gaz	+ 15,3	ou 7,6 × 2
	$2C^5H^{10}$ liq. $= C^{10}H^{20}$ liquide	+ 11,8	ou 5,9 × 2

ALDÉHYDES : *Chloral :*

Chloral insoluble : nC^2HCl^3O liquide = chloral insoluble solide	+ 8,9 × *n*	

Composés cyaniques :

Chlorure cyanurique : 3CyCl liq. = Cy^3Cl^3 sol.	+ 85,9	ou 28,6 × 3
Amide : $3CH^2Az^2$ sol. = $C^3H^6Az^6$ sol	+ 46,5	ou 15,5 × 3
Acide : 3CHAzO diss. = $C^3H^3Az^3O^3$ diss	+ 50,1	ou 16,7 × 3

Formation des corps polymères. — Réactions indirectes.

SÉRIE GRASSE : *Carbures éthyléniques :*

Isobutylène : $2C^2H^4 = C^4H^8$ gaz	+ 31,8	ou	$15,9 \times 2$
Isodibutylène : $2C^4H^8 = C^8H^{16}$ gaz	+ 41 env.	ou	$20,5 \times 2$
» » liquide	+ 48,7	ou	$24,3 \times 2$

SÉRIE GRASSE : *Carbures acétyléniques :*

Dipropargyle : $3C^2H^2 = C^6H^6$ gaz	+ 56 env.	ou	$18,7 \times 3$
» » liquide	+ 63,5	ou	$21,2 \times 3$

SÉRIE CYCLIQUE :

Hexahydrobenzol : $3C^2H^4 = C^6H^{12}$ gaz	+ 83 env.	ou	$27,7 \times 3$
» » liquide	+ 90,4	ou	$30,3 \times 3$

Pour les rapports fractionnaires, on aurait :

SÉRIE GRASSE :

Propylène ...	$\frac{3}{2}C^2H^4 = C^3H^6$ gaz	+12,5,	soit pour C^2H^4 :	+ 8,3
Triméthylène.	$\frac{3}{2}C^2H^4 = C^3H^6$ gaz	+ 4,8	»	+ 3,2
Diamylène :	$\frac{5}{2}C^2H^4 = C^5H^{10}$ gaz	+43,8	»	+17,5

Mais ces rapports fractionnaires ne répondent pas à des transformations simples. On aurait, au contraire, un exemple de métamorphose effective pour le térébenthène, changé en sesquitérébenthène

$$3C^{10}H^{16} = 2C^{15}H^{24};$$

mais la chaleur correspondante n'a pas été mesurée.

Les dégagements de chaleur observés, dans le cas normal de la combinaison chimique, donnent lieu à une distinction nouvelle, qui rend compte de leur grande inégalité. Tantôt le carbure condensé perd sa capacité de saturation, proportionnellement à la condensation. C'est ce qui arrive notamment dans la série grasse des carbures. Par exemple, le corps monomère, tel que l'amylène, C^5H^{10}, ayant la propriété de se combiner avec HCl, H^2O, Br^2, etc., — ce que l'on peut exprimer en écrivant $C^5H^{10}(-)$, avec un vide; — 2 molécules isolées de ce même corps, $2C^5H^{10}$, se combineront avec 2HCl, $2H^2O$, $2Br^2$.

Or, le diamylène, $C^{10}H^{20}$, en fait, s'unit seulement avec HCl, H^2O, Br^2, comme l'amylène lui-même; c'est-à-dire qu'on peut

représenter sa capacité de saturation par la formule similaire $C^{10}H^{20}(-)$, laquelle s'explique par une combinaison normale de deux molécules d'amylène :

$$C^5H^{10}(-) + C^5H^{10}(-) = C^5H^{10}[C^5H^{10}(-)].$$

Ainsi la chaleur dégagée par polymérisation répond ici simplement à la combinaison de deux molécules identiques.

On peut appliquer la même interprétation à la transformation supposée de l'acétylène en dipropargyle, ce dernier ayant précisément deux capacités de saturation ou deux vides de moins que les trois molécules d'acétylène générateur, entrées en combinaison :

$$\begin{aligned} &C^2H^2(-)(-) + C^2H^2(-)(-) + C^2H^2(-)(-) \\ &\quad = C^2H^2[C^2H^2(-)(-)][C^2H^2(-)(-)]. \end{aligned}$$

Dans ce cas, il convient de tenir compte de l'excès d'énergie résultant du caractère endothermique de l'acétylène et qui tend déjà à accroître la chaleur dégagée dans sa condensation.

Mais cette chaleur s'accroît bien davantage, lorsque l'acétylène se change en benzine. En effet, il y a formation d'une molécule relativement saturée, au sein de laquelle les vides ont disparu. Cette contraction de la molécule répond à une saturation interne, c'est-à-dire à une perte dans la capacité de saturation. Une semblable saturation interne se traduit par un dégagement de chaleur spécial. En fait, la chaleur dégagée est supérieure de $+106^{Cal},7$ dans la formation de la benzine, comparée à celle du propargyle liquide. Telle est la différence entre la chaleur de formation de ces deux isomères au moyen de l'acétylène. C'est là ce que l'on exprime dans un autre langage, en disant que le nombre des liaisons internes entre les atomes du carbone est plus considérable dans la benzine que dans le dipropargyle. De là aussi la notion des séries dites *cycliques*.

De même l'hexahydrobenzol, en tant que formé par l'éthylène, donnerait un dégagement de chaleur bien plus fort que celui qui résulte de la condensation polymérique du butylène, ou de l'amylène.

Je n'examinerai pas de plus près cette question dans le Chapitre actuel du présent Ouvrage : ni en ce qui touche les carbures d'hydrogène, ni en ce qui touche les composés oxygénés, azotés, etc. du carbone. En effet, elle se complique à cause des changements de fonction qui accompagnent si souvent les condensations, et je me réserve d'y revenir ailleurs.



Cependant ce serait ici le cas de rappeler la condensation polymérique de l'élément carbone, laquelle dégagerait, en passant du carbone gazeux au carbone solide

$$n\,C^2 \text{ gaz} = C^{2n} \text{ solide},$$

une quantité de chaleur supérieure à $+84^{Cal}$ (p. 207).

Quoi qu'il en soit, dans tous les cas connus, la polymérisation répond à un dégagement de chaleur, à l'exception d'un seul. Il s'agit de l'ozone, polymère fractionnaire, engendré suivant les mêmes rapports que le sesquitérébenthène et produit par la condensation de l'oxygène,

$$O^2 + O = \tfrac{1}{2}Oz^2 = 48^{gr}, \text{ absorbe} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -29^{Cal},6$$

Ce cas exceptionnel cesse d'être comparable aux combinaisons ordinaires; il rentre dans l'ordre des combinaisons endothermiques, telles que le protoxyde d'azote, dont la condensation est d'ailleurs la même :

$$Az^2 + O = Az^2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -20^{Cal},6$$

Mais c'est là une exception jusqu'ici unique.

§ 3. — Isomérie proprement dite.

Les corps isomères peuvent posséder le même poids moléculaire.

Ce genre d'isomérie répond à plusieurs cas distincts.

1° Tantôt la fonction chimique est différente et les générateurs dissemblables (acide butyrique, éther acétique, aldol) : ce qui représente l'*isomérie par composition équivalente.*

2° Tantôt la fonction chimique est analogue et les générateurs identiques, mais de capacités de saturation inégales (camphène monovalent et terpilène divalent, dérivés tous deux du térébenthène); ce qui constitue la *kénomérie.*

A cet ordre de phénomènes se rapportent les formules d'isomères, qui ont été signalées tout à l'heure (*voir* les formules de la page 273) comme construites avec un *nombre de liaisons* différentes : telles que le dipropargyle, comparé à la benzine; ou bien encore les *composés cycliques,* tels que l'hexylène comparé à l'hexahydrobenzol. En principe, la disparition d'un vide dans une formule, c'est-à-dire l'apparition d'une liaison nouvelle, équivaut à une diminution dans la capacité de saturation, ainsi qu'il a été expliqué plus haut en parlant de la polymérisation.

Tantôt la fonction chimique des isomères est la même :

3° Les générateurs étant distincts, dans la *métamérie proprement dite*, telle que celle des éthers méthylacétique et éthylformique ;

4° Ou bien les générateurs étant assemblés suivant un ordre différent, dans l'*isomérie* dite *de position*, telle que celle des dérivés de la benzine, ou triacétylène substitué, dérivés que l'on désigne sous les noms d'*ortho*, *méta* et *para*. Observons que, dans ce cas, l'identité de la fonction n'est pas complète.

5° Ces métaméries peuvent être représentées, soit par des symboles ou formules planes, soit par des symboles ou formules dans l'espace (*stéréomérie*). C'est par le dernier ordre de considérations, en particulier, que l'on explique aujourd'hui les phénomènes dus à la dissymétrie moléculaire, lesquels produisent le *pouvoir rotatoire* dans les composés organiques.

6° Enfin l'*isomérie dynamique* répond à l'existence de certains isomères, caractérisés par la *mobilité de leurs liaisons* ou par leurs *réserves d'énergie* [1], par rapport aux composés normaux. Ils perdent cet excès d'énergie dans leurs dérivés. Tels sont le triméthylène, C^3H^6, comparé au propylène, et le térébenthène, $C^{10}H^6$, comparé au camphène. La relation entre cet ordre d'isomères est précisément inverse de celles des isomères cycliques, lesquels renferment, en principe, moins d'énergie que leurs isomères normaux.

Examinons en détail les relations thermiques qui caractérisent ces divers groupes d'isomères.

§ 4. — Métamérie proprement dite.

Elle répond en général à des dégagements ou absorptions de chaleur très faibles, des travaux moléculaires du même ordre ayant été exécutés dans la formation de tels isomères depuis leurs générateurs. C'est ce que j'ai démontré par l'étude expérimentale d'un grand nombre de cas de cette nature (voir *Bulletin de la Soc. chimique*, 2e série, t. XXVIII, p. 530; 1877).

On trouvera tous les exemples connus dans le second Volume du présent Ouvrage, spécialement en ce qui touche les composés organiques. Ils sont trop multipliés pour qu'il soit opportun de les énumérer en ce moment.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIII, p. 538; et 7e série, t. IV, p. 114.



En particulier, les éthers métamères ont sensiblement la même chaleur de formation.

De même, les acides métamères, $C^nH^{2n}O^2$ et $C^nH^{2n-2}O^4$.

La transformation de l'acide éthylsulfurique en acide iséthionique dissous dégagerait seulement +0,9. De même encore la métamorphose réciproque des sels dissous que ces deux acides forment avec une même base.

Dans l'ordre des stéréoisoméries, avec nombre de liaisons identiques, on peut citer la formation, par les éléments, des deux alcools campholiques droit et gauche ; laquelle dégage la même quantité de chaleur. Il en est de même des deux aldéhydes campholiques (camphres) droit et gauche. De même les deux inosites, droite et gauche, $C^6H^{12}O^6$. La transformation d'un tel corps dans son stéréoisomère répond donc à une somme de travaux compensés, c'est-à-dire nulle.

Au contraire, la combinaison de deux stéréoisomères inverses, avec formation d'un isomère inactif, par exemple la formation de l'inosite neutre, dégage +1,85 (état solide). La formation similaire de l'acide racémique cristallisé (inactif par compensation), opérée par l'union des acides tartriques droit et gauche, dégage $+2^{Cal},205$ pour le poids $C^4H^6O^6$ (état solide).

Dans ce cas, l'identité de fonction se traduit encore par ce fait que l'union des quatre acides tartriques dissous avec une même base alcaline, pour former des sels dissous, dégage la même quantité de chaleur, etc.

La métamorphose d'un alcool primaire, tel que l'alcool propylique normal, en un alcool secondaire isomérique, tel que l'alcool isopropylique, implique un certain changement de fonction, sans variation dans la capacité de saturation. Or elle dégagerait une quantité de chaleur nulle ou très petite; car on a trouvé $\pm 2^{Cal}$, selon les procédés de mesure mis en œuvre pour la déterminer.

De même un alcool primaire changé en alcool tertiaire : par exemple l'alcool isobutylique, *liquide*, changé en alcool tertiaire *solide* dégage +3,9 ; chiffre qui ne surpasse pas celui qui est susceptible de répondre au changement d'état physique.

De même les sucres isomères, à 5 et 6 atomes de carbone ; tels que la mannite et la dulcite, etc., changés les uns dans les autres.

Il en est encore de même de la métamorphose d'un aldéhyde primaire en aldéhyde secondaire isomérique; par exemple l'aldéhyde orthopropylique changé en acétone.

Ces relations paraissent donc générales pour les corps isomères

doués d'une même fonction chimique générale. Rappelons encore que les corps métamères ont des densités, des points d'ébullition, des chaleurs spécifiques peu différents.

En s'unissant aux autres corps, les métamères proprement dits forment des composés isomères, avec des dégagements de chaleur presque identiques. C'est ce que prouvent les mesures de la chaleur dégagée : soit dans la formation des éthylsulfates dissous comparés aux iséthionates ;

Soit dans la formation des divers butyrates et valérates isomères, formés par l'union d'une même base ;

Soit dans la formation des chlorures, bromures acides, qui dérivent des acides butyrique et valérique isomères ;

Soit dans la formation des acides sulfoéthérés isomériques, au moyen des deux alcools propylique normal et isopropylique ;

Soit dans la transformation d'un même alcool en aldéhydes primaire et secondaire, isomériques ;

Soit dans la formation des sels des trois anilines chlorées, unies avec un même acide, etc.

Tous les nombres relatifs à ces exemples seront donnés dans le second Volume.

Telles sont les relations thermiques générales qui caractérisent les corps métamères, doués d'une même fonction chimique.

Ces questions devront être discutées de plus près en Chimie organique, nous nous bornons en ce moment aux lignes les plus générales.

§ 5. — Isomérie de position.

Une diversité un peu plus grande se présente ici. Si l'on compare, en effet, les trois isoméries dites *ortho*, *para*, *méta*, dans la série aromatique, on trouve des différences thermiques, et des différences parfois notables, corrélatives de la diversité des fonctions. Par exemple, les trois benzines binitrées ont les chaleurs de formation suivantes, depuis les éléments :

ortho : $+59,7$, méta : $+66,2$, para : $+67,8$;

Les trois xylènes, au contraire, ont la même chaleur de formation : $+25,1$;

Pour les trois oxyphénols, on a trouvé: $+87,3$, $+87,6$ et $+89,4$;

Les trois crésols : $+56,7$, $+55,1$, $+55,7$;

Les trois acides oxybenzoïques : +132,1, +138,1, +141,2.

En outre, les chaleurs de neutralisation sont fort voisines dans l'état dissous :

Soit pour les trois phénols mononitrés : +9,3, +8,7, +8,4. Mais la formation des sels solides correspondants diffère davantage : +16,0, +12,7, +11,3 (sels Na).

Mêmes remarques pour les oxyphénols.

Les différences de fonction sont surtout marquées pour les chaleurs de neutralisation, entre l'orcine (phénol diatomique) et la saligénine (phénol alcool) : le premier composé comportant deux composés salins successifs, à l'état de dissolution étendue (+8,2 et +15,3 avec NaOH et 2NaOH) ; tandis que le second n'en forme qu'un seul (+6,2), du moins en proportion notable. De même, pour les trois acides oxybenzoïques : les sels de soude dissous de l'acide ortho répondent aux valeurs : +12,8 et 13,7 ; les sels de l'acide para : +12,7 et 21,5 ; les sels de l'acide méta : +13,0 et 21,4. Tout ceci sera développé davantage en Chimie organique.

§ 6. — Isomérie avec changement dans le nombre des liaisons.

Elle se traduit d'ordinaire par des différences thermiques considérables entre les isomères et entre leurs dérivés. J'ai déjà signalé plus haut la différence des chaleurs de formation par les éléments entre la dipropargyle et la benzine, C^6H^6, soit $+106^{Cal},7$ ou $26,7 \times 4$, pour quatre liaisons de plus. Entre le diallyle et le tétrahydrobenzol, C^6H^{10}, la différence des chaleurs de formation est de $+12^{Cal},3$ ou $+6,2 \times 2$, pour deux liaisons de plus. Entre l'hexylène, C^6H^{12}, et l'hexahydrobenzol, carbure cyclique, on aurait, toujours pour une liaison de plus, $+28^{Cal}$ environ. Entre le diphényle, $C^{12}H^{10}$, et l'acénaphtène, pour deux liaisons : +11,1, soit $+5,6 \times 2$. Entre le tolane, $C^{14}H^{10}$, et l'anthracène, pour trois liaisons : +31,3, soit $+10,4 \times 3$.

Les carbures cycliques en particulier, en raison de la liaison spéciale nécessaire pour fermer l'anneau, par lequel on représente leur formule, doivent avoir perdu une certaine énergie : ce que les valeurs précédentes vérifient. Il faut restituer cette énergie pour rompre l'anneau et rentrer dans l'ordre des dérivés normaux.

Le fait même de la diminution d'énergie, par suite de la diminution de capacité de saturation (accroissement du nombre de liaisons) est donc général ; mais les valeurs numériques correspondantes ne sont ni constantes, ni proportionnelles.

§ 7. — Isomérie dynamique.

Ce genre d'isomérie mérite de nous arrêter un moment, à cause des analogies des isomères dynamiques avec l'ozone et les combinaisons endothermiques. Ce genre d'isomérie résulte des faits suivants. Il existe certains composés isomères, tels que le propylène et le triméthylène, tous deux gazeux, composés dont la chaleur de formation diffère d'une quantité considérable, presque du simple au double :

$$-9,4 \text{ pour le premier}; \quad -17,1 \text{ pour le second.}$$

Or, ces deux carbures forment deux séries de dérivés parallèles et isomériques, tels que deux bromures, $C^3H^6Br^2$, deux alcools, C^3H^8O, deux acides propylsulfuriques, $C^3H^6S^2O^6$. L'observation a montré que ces dérivés, pris deux à deux, ont sensiblement la même chaleur de formation par les éléments; c'est-à-dire qu'ils rentrent dans le cas ordinaire des isomères de même fonction. Les carbures générateurs, au contraire, s'écartent de la loi commune : la fonction est cependant la même, puisque ces carbures fournissent des dérivés pareils. Mais, dans la formation de tous ces dérivés, le triméthylène dégage beaucoup plus de chaleur que le propylène; la différence étant sensiblement égale à celle qui existe entre les chaleurs de formation par les éléments du propylène et du triméthylène.

Si l'on ajoute que le propylène, toujours d'après sa chaleur de formation, doit être regardé comme un terme homologue de la série éthylénique normale, on est obligé d'admettre que le triméthylène contient un excès d'énergie par rapport à celle-ci. De même que l'ozone, comparé à l'oxygène, c'est en perdant de la chaleur que le triméthylène peut être ramené à la constitution normale, qui répondrait à sa formule. Mais il y a cette différence que la molécule d'ozone est plus condensée que celle de l'oxygène; tandis que dans le triméthylène et le propylène la condensation est la même.

Une relation toute semblable a été observée entre certains carbures $C^{10}H^{16}$, tels que le térébenthène et le camphène. En effet, le térébenthène (liquide) a une chaleur de formation par les éléments égale à $+4^{Cal},2$; tandis que le camphène possède une chaleur de formation égale à $+27^{Cal},2$, à l'état solide, soit environ $+25^{Cal}$ à l'état liquide. Ici l'écart s'élève à 21^{Cal} environ. Ces deux carbures

d'ailleurs forment deux chlorhydrates isomères, cristallisés, dont la chaleur de formation par les éléments est sensiblement la même, $+65^{Cal},1$ et $+64^{Cal},5$. Il résulte de ces nombres que le térébenthène dégage, en s'associant au gaz chlorhydrique, $+39^{Cal}$, et le camphène (liquide) $+19^{Cal}$ environ. L'écart est cette fois de $+20^{Cal}$; c'est-à-dire qu'il représente sensiblement l'excès d'énergie du térébenthène, comparé au camphène. Nous avons donc affaire à un cas d'isomérie analogue à celui du triméthylène.

En raison de ces faits, le triméthylène et le térébenthène représentent des types tout à fait nouveaux, caractérisés par leur mobilité et leurs réserves d'énergie : réserves qui se dissipent dans la formation des combinaisons, c'est-à-dire dans la formation des corps sur lesquels les chimistes ont coutume de s'appuyer pour construire leurs formules actuelles, dites *de constitution,* soit dans le plan, soit dans l'espace.

§ 8. — Isomérie avec changement de fonction chimique.

En général, le changement de fonction chimique sans variation de composition, ni de poids moléculaire, est accompagné par un dégagement de chaleur considérable, toutes les fois que le nouveau composé devient plus dense, moins volatil, plus stable, plus difficile à dédoubler par l'action des réactifs. Il en est ainsi spécialement toutes les fois qu'un *composé secondaire*, c'est-à-dire facilement scindable en deux générateurs plus simples, se change en un *composé unitaire isomérique*. Par exemple, le changement de l'éther acétique, $C^2H^5(C^2H^3O^2)$, en acide butyrique, $C^4H^8O^2$, dégagerait environ $+13^{Cal}$.

De même le changement de l'éther ordinaire, $C^2H^5(C^2H^5O)$, en alcool butylique, $C^4H^{10}O$, dégagerait environ $+15^{Cal}$.

Le changement de l'éther glycolique, C^2H^4O, en aldéhyde, à l'état gazeux : $+33^{Cal}$, etc.

De même encore la formation d'un corps nitré, comparée avec celle d'un éther nitrique isomère, au moyen des mêmes générateurs, dégagerait, dans le premier cas, $+36^{Cal}$; dans le second cas $+6^{Cal}$ environ: différence qui répond à la fois à la stabilité plus grande des corps nitrés et aux propriétés explosives plus prononcées des éthers nitriques. La transformation de ces éthers en corps nitrés isomères dégagerait donc $+30^{Cal}$ environ; en même temps il se produirait un accroissement de densité, de point d'ébullition et de stabilité, tous changements corrélatifs.

§ 9. — Isomérie physique.

Elle se manifeste surtout dans les corps solides, soit par la variété des états amorphes, phénomène qui touche souvent à la polymérisation, soit par la diversité des états cristallisés. En effet, un seul et même corps solide, pris à la même température et sous la même pression, peut affecter divers états d'équilibre. Passons rapidement en revue les faits connus à cet égard.

1° *États amorphes.* — Une multitude de corps sont susceptibles d'exister à la fois dans l'état amorphe et dans l'état cristallisé. Or, dans l'état amorphe, le nombre des dispositions possibles est illimité : le soufre, le phosphore, les corps résineux récemment fondus, le carbone ([1]), nous en fournissent des exemples; sans parler des états multiples d'agrégation et de cohésion des corps précipités, oxydes et sulfures métalliques, sels divers.

L'ancienne notion de la *cohésion* reparaît ici, avec des caractères plus précis. On voit en même temps que la formation thermique d'un semblable corps solide ne saurait être représentée, en général, par des modules ou coefficients constants; du moins, toutes les fois que ce corps est amorphe. Ces modules ne seraient réellement applicables qu'à des corps cristallisés, tels que les sels alcalins solides, ou bien encore le picrate de potasse, ou l'iodure de mercure; encore ce dernier offre-t-il deux états distincts.

C'est là une remarque fort importante dans la discussion des problèmes de Mécanique chimique où interviennent des précipités. En effet, il est probable que l'état correspondant au premier dégagement de chaleur est plus voisin que l'état définitif, de l'état initial que le corps insoluble possédait au moment où il a commencé à se précipiter. Or, cet état initial est celui qui répond aux conditions qui ont déterminé le début de la réaction.

Quoi qu'il en soit, la variété des dispositions qui caractérisent les états amorphes peut porter :

Soit sur la diversité d'arrangements physiques et de distances de particules identiques;

Soit sur le nombre même et l'ordre relatif des molécules chi-

---

([1]) Sur les états du soufre au point de vue thermique (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 462-469. — 3e série, t. LV, p. 211-216; t. XLIX, p. 476-486. — 5e série, t. IV, p. 40; — Sur les états du tellure : voir le présent Ouvrage, t. II, p. 65.



miques proprement dites, assemblées pour former chacune de ces particules physiques.

Le dernier mode de diversité touche à la métamérie et à la polymérie chimique : le carbone en offre des exemples incontestables [1].

2° *Dimorphisme.* — L'état cristallisé est, en général, mieux défini. Cependant il existe un certain nombre de substances dimorphes, telles que le soufre, le carbonate de chaux, l'iodure de mercure, etc., susceptibles de cristalliser dans deux ou trois systèmes différents : la structure de chaque particule solide d'une telle substance offre, par conséquent, deux ou trois modes d'arrangements tout à fait distincts.

Ces faits concernant l'isomérie physique étant connus, venons à leurs relations thermiques. Toutes les fois qu'un même corps solide affecte divers états d'équilibre à une température donnée, il faut effectuer un certain travail pour passer de l'un de ces états à l'autre. Ce travail équivaut, en général, à une quantité de chaleur correspondante : sauf le cas exceptionnel où la somme des travaux positifs serait compensée par une somme égale de travaux négatifs; ce qui arriverait, par exemple, lors du changement de l'acide tartrique droit en son symétrique gauche. Il y aura donc, en général, de la chaleur dégagée pendant un certain changement d'état, et de la chaleur absorbée pendant le changement inverse. En outre, il arrivera d'ordinaire que la somme des travaux ne sera pas la même à toute température, c'est-à-dire que les chaleurs spécifiques du corps pris sous ses deux états seront différentes; mais l'inégalité en est souvent assez faible pour qu'il soit difficile de la constater par expérience.

§ 10. — Allotropie.

L'isomérie dans les corps simples porte le nom d'*allotropie.* Elle n'est réellement définie, au point de vue chimique, que pour l'état gazeux, ce qui comprend :

L'ozone, comparé à l'oxygène, à la température ordinaire; j'en ai parlé plus haut à l'occasion des polymères (p. 274);

Le soufre tricondensé (hexatomique), comparé au soufre monocondensé (diatomique), phénomène comparable à la transformation des carbures d'hydrogène en polymères, et plus spécialement aux changements moléculaires du peroxyde d'azote et de l'acide

(1) Voyez mes recherches sur les états de cet élément (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 392, 414, 427; 1870. — 5e série, t. VI, p. 438.)

acétique gazeux (p. 271), mais la chaleur mise en jeu dans les transformations du soufre gazeux est inconnue;

Le sélénium, avec ses condensations gazeuses multiples et correspondantes à celles du soufre et qui donnent lieu aux mêmes considérations;

De même, le phosphore et l'arsenic gazeux, passant de l'état tétratomique à l'état diatomique;

Enfin l'iode, le chlore, le brome, passant de l'état moléculaire diatomique à l'état monoatomique vers 1500°; d'après les interprétations actuelles (p. 40, 41, 271), et peut-être l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, vers 4000° (p. 44).

Pour l'état solide, il suffira de rappeler:

Les états multiples du soufre, tant cristallisé qu'amorphe, états dont certains semblent répondre à la diversité de fonction de cet élément, tour à tour associé à des corps électropositifs ou électronégatifs [1]; leur chaleur de transformation est d'ordinaire très petite (t. II du présent Ouvrage, p. 61);

Les états multiples, cristallisés et amorphes du sélénium, entre lesquels la différence thermique relative à un atome s'élève à $+5^{Cal},7$ (t. II, p. 63);

Les états multiples du tellure, pour lesquels cette différence s'élève à $+24^{Cal},2$ (t. II, p. 65);

Les états multiples du phosphore, de l'arsenic (t. II, p. 74), du bore, du silicium (différence $+6^{Cal},9$; t. II, p. 77);

Les états multiplès du carbone, tels que le carbone amorphe calciné, se changeant ensuite en diamant, en dégageant $+3^{Cal},34$; et en graphite, en dégageant +2,84 (t. II, p. 79); sans préjudice de l'énorme quantité de chaleur dégagée lorsque le carbone gazeux prend l'état solide, chaleur évaluée à un chiffre supérieur à $+42^{Cal},1$ par atome (p. 207):

Les états multiples du fer, du platine et des métaux (*voir* le tome II).

Les relations entre ces états multiples et la chaleur mise en jeu dans leurs métamorphoses réciproques, soulèvent des problèmes d'un haut intérêt. Mais c'est là un sujet extrêmement difficile.

On trouvera plus loin des Tableaux renfermant toutes les données relatives à l'isomérie, qui sont connues en Chimie minérale.

---

[1] *Leçons sur l'Isomérie*, professées devant la Société chimique de Paris le 27 avril 1863; p. 179 (chez Hachette).



CHAPITRE VIII.

SUR LES SUBSTITUTIONS EN CHIMIE MINÉRALE.

§ 1. — Généralités.

1. Examinons la chaleur mise en jeu lorsqu'un élément, métalloïde ou métal, en remplace un autre de même fonction; phénomène extrêmement fréquent en Chimie et auquel on a même cherché à ramener le type de toute métamorphose chimique simple. Les réactions électrolytiques opérées en présence de l'eau se rattachent également aux substitutions.

L'étude des quantités de chaleur mises en jeu dans les phénomènes de substitution a donné lieu à un grand nombre d'expériences, et l'on a cherché à diverses reprises à en dégager quelques relations générales; mais, par suite de la multiplication incessante des résultats, une certaine confusion existe aujourd'hui dans les esprits. Aussi paraît-il utile de préciser les résultats acquis, en les rapportant aux données les plus exactes qui aient été acquises par les travaux de ces dernières années, soit comme mesure des valeurs numériques, soit comme notion des conditions rigoureuses des comparaisons. Une revision de ce genre doit être exécutée de temps en temps dans les diverses branches de la Science, si l'on veut éprouver la valeur actuelle des lois et des idées générales, acceptées aux époques qui nous ont précédés et qui se transmettent, tant que les problèmes posés tout d'abord, ou toujours subsistants, ne sont pas soumis à de nouvelles discussions.

A l'origine, dans l'étude du problème des substitutions en particulier, on avait mélangé des notions chimiques et des notions physiques dissemblables et qui ont été distinguées depuis.

Au point de vue chimique pur, les notions de poids moléculaires, de poids atomiques et de poids équivalents n'ont été définies que peu à peu, et cependant leur définition est essentielle, si l'on veut prendre une idée claire de la substitution des éléments les uns aux autres : par exemple, la substitution du chlore monovalent à l'oxy-

gène bivalent; celle du potassium, ou de l'hydrogène, monovalents, au calcium, au fer, ou au plomb, bivalents; ou bien encore celle de l'acide chlorhydrique, monobasique, à l'acide sulfurique, qui possède deux basicités successives, et à l'acide phosphorique, qui en possède trois.

Au point de vue physico-chimique, on avait également confondu les données obtenues dans des conditions dissemblables, telles que celles qui répondent à la constitution anhydre des acides et des bases, à leur constitution hydratée et à leur constitution dissoute. Dans la constitution anhydre, en particulier, on n'avait pas distingué l'état gazeux, liquide ou solide, pour les composants, comme pour les composés : j'ajouterai pour les produits, lorsqu'il s'agit des éthers. Or, quand les corps se remplacent les uns les autres, il convient de ramener chacun des éléments, ou chacun des groupes substitués, à une constitution et à un état déterminés, toujours les mêmes; afin de définir complètement les différences thermiques correspondantes à la substitution. Il est facile, d'ailleurs, d'atteindre ce but, lorsque l'on possède des déterminations expérimentales convenables. En effet, il suffit d'ajouter aux nombres bruts, obtenus dans les expériences, les chaleurs consommées ou dégagées dans les changements physico-chimiques de chaque élément, ou groupe substitué; de façon à les rapporter aux états divers de ces éléments. Entrons dans quelques détails, afin de préciser les idées.

2. Soient d'abord les *changements d'états purement physiques*. Admettons que l'on ait constaté que la substitution du chlore gazeux au brome liquide

Vis-à-vis d'un métal dégage une quantité de chaleur			A
Vis-à-vis d'un autre métal	»	»	B
Vis-à-vis d'un troisième métal	»	»	C

Ces mêmes substitutions, calculées pour le brome gazeux, dégageront respectivement A — 3,7; B — 3,7; C — 3,7. Or les différences A — B, A — C, B — C sont indépendantes de l'état sous lequel le brome a pu être séparé, pourvu que cet état soit le même dans tous les cas. Au contraire, ces différences varient suivant l'état gazeux, liquide, solide, ou dissous, du composé. Il convient donc d'établir l'identité d'état pour les composés que l'on se propose de comparer, c'est-à-dire de prendre les trois composés sous le même état physique.

3. Envisageons encore les diversités chimiques relatives à l'*état solide :* il y a lieu également d'examiner séparément les *corps anhydres,* réagissant en l'absence de l'eau, et les *précipités* formés en présence de l'eau.

Ces précipités eux-mêmes, au moment où ils se séparent, existent tantôt à l'état cristallisé et tantôt à l'état amorphe; tantôt à l'état anhydre et tantôt à l'état d'hydrates, lesquels peuvent être eux-mêmes stables ou dissociés (*Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 177). Enfin il convient de distinguer, dans les études de Statique chimique et de Thermochimie, les précipités qui se présentent tout d'abord sous un état invariable, et ceux qui éprouvent des transformations successives (même Ouvrage, p. 185 et suiv.), dans leur constitution plus ou moins hydratée et dans leur condensation moléculaire (oxydes de chrome, de fer; iodure d'argent, etc.); ces différences et ces transformations se traduisant par certains dégagements ou absorptions de chaleur.

4. Dans l'*état dissous,* on n'a pas suffisamment distingué les cas où il s'agit d'hydrates stables et ceux où il s'agit de corps anhydres, ou bien de corps qui forment des hydrates dissociés, toujours dans l'état de dissolution, bien entendu. Cependant la constitution différente des corps dissous peut être établie à la fois par la diversité de leurs réactions chimiques et par celles de leurs propriétés physiques, spécialement par la diminution de tension de vapeur de l'eau combinée dans leurs hydrates, tant à l'état cristallisé qu'à l'état dissous (*Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 161, 159, etc.).

5. Ces conditions multiples influent sur les relations chimiques et thermiques qui règlent les substitutions; aussi, pour la rigueur des comparaisons, est-il essentiel, je le répète, de les établir seulement entre des corps amenés à des constitutions et à des états strictement comparables. Observons cependant que les diversités paraissent s'effacer en grande partie, lorsque tous les corps concourant à la réaction existent réellement dans l'état dissous. Dans les autres cas, elles se traduisent par des rapprochements plus spéciaux et qui intéressent en outre la classification des éléments et celle de leurs composés parallèles.

6. Le problème de la substitution étant ainsi formulé dans toute sa généralité, essayons de le caractériser davantage au point de vue thermochimique. Nous envisagerons d'abord les *substitutions d'éléments,* substitutions qui répondent si souvent à des phénomènes

effectifs; nous les envisagerons sous deux chefs fondamentaux, se rapportant aux cas extrêmes, c'est-à-dire dans l'état anhydre et dans l'état dissous.

Nous nous attacherons spécialement aux composés binaires, pour ne pas trop compliquer la question, et nous distinguerons les substitutions entre les métaux proprement dits, qui jouent dans la plupart des cas le rôle d'élément électropositif, spécialement dans les réactions accomplies par voie humide; et les substitutions entre les métalloïdes, qui jouent dans un grand nombre de circonstances le rôle d'élément électronégatif.

Observons cependant que, dans un cas comme dans l'autre, lorsqu'il s'agit de sels dissous, c'est-à-dire d'une classe extrêmement étendue de composés, les relations de substitution, observables sur les composés binaires, s'étendent également aux oxysels, formés de trois éléments: ce qui donne aux résultats observés un plus grand degré de généralité. Dans cette circonstance, on sait qu'il convient d'envisager, d'un côté les métaux, et de l'autre un groupe fictif appelé *ion*, formé par l'association de l'oxygène avec un métalloïde, et qui joue le même rôle que le chlore, ou les éléments simples.

Chlorures.......	$R\,Cl$	et	$R'Cl^2$
Azotates........	$R(AzO^3)$	Sulfates.........	$R'(SO^4)$

De même l'ammonium, groupe composé, joue le même rôle qu'un métal monovalent

$$K\,Cl\ldots(AzH^4)Cl.$$

On sait que ces ions ont un grand rôle en Électrochimie.

Pour ne faire aucune hypothèse dans nos calculs, nous évaluerons la chaleur dégagée lorsqu'un radical simple remplace un ion, en regardant l'ion comme formé par ses éléments libres : par exemple, dans le cas de AzH^4, nous établirons le calcul depuis $Az + H^4$; dans le cas de AzO^3, depuis $Az + O^3$; dans le cas de SO^4 depuis $S + O^4$; ce qui évite toute fiction dans l'étude des substitutions thermiques.

7. Les substitutions simples et directes d'éléments ne sont pas les seules qu'il convienne d'envisager et il convient de montrer ici toute l'étendue de la question, sauf à en limiter l'examen. En effet, ces substitutions peuvent être accompagnées d'une seconde réaction : l'élément substituant se combinant avec l'élément substitué, comme il arrive dans la formation de l'acide hypochloreux

$$2\,Cl^2 + 2\,HgO = HgCl^2 + Cl^2O.$$

Ce phénomène n'est pas très fréquent en Chimie minérale; mais il est au contraire fort répandu en Chimie organique. Tel est, par exemple, le changement du formène en éther méthylchlorhydrique,

$$Cl^2 + CH^4 = CH^3Cl + HCl.$$

Les phénomènes thermiques qui l'accompagnent seront étudiés ailleurs. Ils sont d'autant plus intéressants qu'ils jouent un grand rôle dans la constitution des combinaisons endothermiques, l'énergie développée par la formation du composé exothermique étant utilisée pour la formation de l'autre combinaison (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 28); notion précise que j'ai signalée en 1864 et qui a fait disparaître les anciennes idées sur les affinités prédisposantes.

Il se produit également des substitutions de composés binaires entre eux : par exemple, un hydracide en remplace un autre

$$AgCl + HI = AgI + HCl;$$

ou bien un hydracide remplace l'eau, ou l'hydrogène sulfuré

$$CaS + 2HCl = CaCl^2 + H^2S;$$

ces phénomènes s'étendent également à la substitution des hydracides aux oxacides, et des oxacides entre eux.

Réciproquement, les hydrates d'oxyde et les oxydes anhydres peuvent se substituer les uns aux autres dans les sels; ce qui donne lieu notamment à la précipitation des oxydes métalliques par les alcalis, ou par les autres oxydes. De même les précipitations de sulfures métalliques par les sulfures alcalins. De même encore la multitude des doubles décompositions salines, entre sels binaires et oxysels, qui sont ramenées aux mêmes types généraux.

J'ai dû rappeler l'ensemble de ces phénomènes; mais ce n'est pas ici le lieu d'y revenir autrement, ni de rechercher quels rapprochements numériques pourraient être signalés entre les quantités de chaleurs dégagées dans des cas aussi nombreux et aussi divers. Ces rapprochements auraient d'ailleurs peu de nouveauté pour l'étude des doubles décompositions, attendu que la discussion générale des conséquences qui résultent des mesures thermiques, au point de vue de la prévision et de l'interprétation des réactions chimiques, a été développée dans le second Volume de mon *Essai de Mécanique chimique*. Mais il paraît nécessaire de retracer ici avec développement le tableau des relations numériques, observables entre les quantités de chaleur dégagées par les substitutions simples d'élé-

ments, relations dont l'étude spéciale ne rentrait pas dans le plan de mon premier Ouvrage; ce sera l'objet du présent Chapitre.

Avant d'entrer dans le détail des valeurs numériques, rappelons quelques relations thermiques générales, observées dans l'étude des sels dissous, et marquons-en la signification réelle.

§ 2. — Lois d'Andrews. — Modules de Favre et Silbermann. — Thermoneutralité saline.

1. Signalons d'abord ces lois; puis nous dirons dans quelles limites elles sont vérifiables. Andrews a formulé les lois suivantes, déduites de ses expériences (¹).

Étant donné un sel neutre, c'est-à-dire un sel formé en rapports équivalents :

1° Quand une base en déplace une autre, le dégagement de chaleur est indépendant de la nature de l'acide;

3° Quand un acide en déplace un autre, le dégagement de chaleur est indépendant de la nature de la base.

2. Il en résulte que le mélange des deux sels neutres dissous ne doit pas donner lieu ni à un dégagement, ni à une absorption de chaleur; ce que Hess a exprimé par le mot de *thermoneutralité*.

3. Observons que ces relations exigent que le sel primitif et le sel résultant demeurent pareillement dissous; mais les bases peuvent être insolubles et les acides également.

4. Si nous appelons Q, Q', Q'' les quantités de chaleur dégagées par l'union d'un acide donné avec les diverses bases, les sels résultants demeurant dissous, nous aurons pour tous ces sels neutres, pris deux à deux,

$$Q - Q' = K,$$

K étant une constante caractéristique, indépendante de la nature individuelle de l'acide, d'après la première loi.

5. Si nous appelons Q, Q_1, Q_2 les quantités de chaleur dégagées par l'union d'une base donnée avec les divers acides, le sel résultant demeurant dissous, nous aurons pour ces sels neutres, pris deux à deux,

$$Q - Q_1 = K_1,$$

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XIV, p. 70; 1845.

K_1 étant une constante caractéristique, indépendante de la nature individuelle de la base, d'après la seconde loi.

En dressant une double liste des valeurs K et des valeurs K_1, jointe au nombre Q, on doit, d'après cette double liste, pouvoir calculer toutes les chaleurs de neutralisation.

6. Il résulte de ces deux lois que, lorsqu'un métal, ou bien un groupement assimilable à un tel élément électro-positif, se substitue à un autre, dans un sel neutre dissous, sans altération de la neutralité chimique (rapport équivalent entre l'acide et la base), le dégagement de chaleur est constant. Par exemple, la chaleur de formation d'un sel de potassium dissous l'emporte d'une quantité constante, ou sensiblement, sur la chaleur de formation d'un sel de calcium, de zinc, de cuivre, etc., également dissous.

7. Il en résulte également que lorsqu'un métalloïde, ou bien un groupement assimilable à un tel élément électro-négatif (ion), se substitue à un autre dans un sel neutre, sans altération de la neutralité chimique, le dégagement de chaleur est constant. Par exemple, la chaleur de formation d'un chlorure dissous l'emporte d'une quantité constante, ou sensiblement, sur la chaleur de formation d'un bromure, ou d'un iodure, ou d'un azotate dissous, etc., du même métal.

8. Ces deux nouvelles relations constituent les lois des modules, énoncées par Favre et Silbermann ([1]); elles sont la conséquence des deux premières. C'est ce qu'il est facile de prouver. En effet, traduisons-les par des formules.

9. Supposons que l'on combine un métal avec l'oxygène, ce qui forme une base; puis un métalloïde (ou un ion) avec l'hydrogène, ce qui forme un acide; enfin que l'on fasse réagir l'acide sur l'oxyde, ce qui forme un sel et de l'eau : mesurons la chaleur dégagée dans cette série d'opérations.

Rapportons d'ailleurs le calcul à 1 atome d'oxygène et à 2 atomes d'hydrogène, pour plus de simplicité, M et R désignant des poids atomiques simples ou doubles, suivant les cas.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 486; 1853.

Or, d'une part,

$$M + O = MO, \text{ dégage G Calories,}$$
$$R + H^2 = RH^2, \text{ dégage P Calories,}$$
$$RH^2 + MO = MR + H^2O, \text{ dégage Q Calories.}$$

D'autre part,

$$M + R = MR, \text{ dégage A Calories,}$$
$$H^2 + O = H^2O, \text{ dégage W Calories.}$$

L'état initial et l'état final étant les mêmes (pourvu que MR et H^2O soient regardés comme juxtaposés, c'est-à-dire chimiquement séparés), on a

$$G + P + Q = A + W.$$

Envisageons d'abord le cas où l'on fait varier le radical positif, c'est-à-dire le métal (ou la base), sans changer le radical négatif (ou l'acide). Avec un second métal M′, nous aurons de nouvelles valeurs thermiques G′, Q′, A′, ainsi que la relation

$$G' + P + Q' = A' + W,$$

et, par conséquent,

$$(A - A') = (G - G') + (Q - Q').$$

Ainsi, *la différence des chaleurs de formation de deux sels, à radical négatif commun et à métal variable, est égale à la différence entre la chaleur de combinaison des deux oxydes avec le même acide,* (Q — Q′), *accrue de la différence des chaleurs d'oxydation des deux métaux,* (G — G′).

Cette relation est indépendante de l'état solide, liquide, gazeux, ou dissous, des divers corps simples ou composés qui concourent à la réaction.

Faisons maintenant varier le radical négatif (ou l'acide), sans changer le radical positif, métal (ou la base). Avec un nouveau radical R′, nous aurons les valeurs P_1, Q_1, A_1,

$$G + P_1 + Q_1 = A_1 + W$$

et, par conséquent,

$$(A - A_1) = (P - P_1) + (Q - Q_1).$$

Ainsi, *la différence des chaleurs de formation de deux sels à métal commun et à radical négatif variable est égale à la différence entre la chaleur de combinaison des deux acides avec une même base,* $(Q - Q_1)$, *accrue de la différence des chaleurs de combinaison des deux radicaux négatifs avec l'hydrogène,* $(P - P_1)$.

Cette relation est pareillement indépendante de l'état solide, liquide, gazeux, ou dissous, des divers corps intervenant dans la réaction.

10. Ces relations générales étant établies, supposons maintenant que nous opérions les échanges entre deux sels dissous.

Étant admis que la variation de la chaleur dégagée par deux bases unies à divers acides est indépendante de la nature de l'acide, c'est-à-dire

$$Q - Q' = K,$$

alors

$$A - A' = (G - G') + K = S;$$

ce qui signifie que le module de substitution, S, d'un radical positif, tel qu'un métal, par un autre métal, est constant.

D'autre part, étant admis que la différence de la chaleur dégagée par deux acides unis à diverses bases est indépendante de la nature de la base, c'est-à-dire

$$Q - Q_1 = K_1,$$

alors

$$A - A_1 = (P - P_1) + K_1 = S_1;$$

ce qui signifie que le module de substitution, S_1, d'un radical négatif par un autre radical est constant.

Ces relations, d'ailleurs, seraient applicables non seulement aux bases solubles et aux acides solubles, mais aussi aux oxydes et aux acides précipités.

11. De ces lois, supposées rigoureuses, résultent diverses conséquences, qui ont eu cours en effet dans la Science pendant un certain temps. Telle est la *thermoneutralité saline,* qui s'en déduit immédiatement. En effet, le mélange de deux sels neutres dissous, qui ne fournissent aucun précipité, serait seulement susceptible de donner lieu à l'échange partiel ou total de deux bases entre deux acides, sans changement dans la neutralité chimique. Or, si l'échange de l'une des bases entre les deux acides dégage K, l'échange inverse de la deuxième base, suivant la même propor-

tion, absorberait précisément — K, d'après l'une des lois. De même pour l'échange de deux acides vis-à-vis d'une même base, d'après l'autre loi.

12. Il résulte encore de là qu'il ne devrait pas exister de sels doubles à l'état dissous : autrement leur formation ajoutera une quantité de chaleur complémentaire, qui altérera les différences K et K_1.

De même, il ne devrait pas exister de sels acides à l'état dissous, par la même raison.

Enfin, ce raisonnement tendrait à exclure également l'existence de sels basiques à l'état dissous.

On voit qu'il y a là toute une doctrine, dont on trouverait la suite, plus ou moins contestable, dans les théories actuelles, relatives au rôle des ions dans la dissociation électrolytique.

13. Nous avons énoncé les lois supposées des substitutions et des modules dans toute leur netteté; il convient maintenant d'en apprécier le degré d'exactitude expérimental et les limites.

En premier lieu, ces lois ne sont applicables qu'aux sels dissous. Si l'on envisage les sels à l'état anhydre, la généralité des relations qu'elles expriment disparaît; c'est ce que montrent les rapprochements numériques qui seront exposés tout à l'heure. Tout au plus, subsisteraient-elles dans quelques comparaisons particulières et pour certains groupes de métaux.

De même, ces lois ne sont pas exactes pour les sels précipités.

Enfin, pour les sels dissous, il existe un certain nombre d'acides et d'oxydes métalliques qui ne satisfont pas à ces lois, même d'une manière approchée. Ainsi, par exemple, la substitution de la potasse, 2KHO, en solution étendue, à l'oxyde de mercure, HgO, dégagerait :

	Cal
Dans le chlorure de mercure dissous	+27,4 — 19,0 =+ 8,4
Dans le bromure de mercure dissous	+27,4 — 27,4 = 0,0
Dans l'acétate de mercure dissous...........	+26,6 — 6,0 =+20,6
Dans le cyanure de mercure dissous, elle absorberait au contraire	+ 5,8 — 31,0 =—25,2

On voit qu'il n'y a là aucune valeur constante. Aussi la substitution n'a-t-elle pas lieu pour le dernier cas, se trouvant remplacée en fait par la réaction inverse.

Or, d'après la loi des modules, on aurait dû obtenir la valeur

commune : +8,4. Les chlorure, bromure, cyanure de mercure sont d'ailleurs des sels stables en présence de l'eau.

On voit par là que, si la potasse déplace l'oxyde de mercure dans le chlorure et l'acétate, elle doit, au contraire, être déplacée par un oxyde dans le cyanure : ce que l'expérience confirme. La même inversion entre les valeurs thermiques de substitution, aussi bien qu'entre les réactions effectives, existe pour la potasse et l'oxyde ferreux, dans les cyanoferrures. A la vérité, dans ce dernier cas, il s'agit de sels doubles; mais, d'après les théories précédentes, de tels sels ne devraient pas exister dans les dissolutions.

14. Réciproquement, la substitution des acides les uns aux autres ne fournit de valeurs à peu près constantes que lorsque l'on compare certaines séries de sels. Par exemple, les trois hydracides, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, en dissolutions étendues, dégagent sensiblement la même quantité de chaleur lorsqu'ils se combinent aux bases alcalines dissoutes, aussi bien qu'à la plupart des oxydes métalliques, pour former des sels solubles. Mais il en est autrement avec l'oxyde de cadmium, et surtout avec l'oxyde de mercure.

Acide chlorhydrique et oxyde de mercure....	+19,0
Acide bromhydrique et oxyde de mercure ...	+27,4

Citons encore les exemples suivants, qui sont tout à fait caractéristiques :

		Différences.
L'acide chlorhydrique étendu et la potasse étendue..	+27,4	+ 0,8
L'acide acétique étendu et la potasse...............	+26,6	+26,6
L'acide cyanhydrique étendu et la potasse..........	+ 5,8	

Or, en s'unissant à l'oxyde de mercure,

		Différences.
L'acide chlorhydrique étendu dégage...............	+19,0	+13,0
L'acide acétique étendu »	+ 6,0	−12,0
L'acide cyanhydrique étendu »	+31,0	

Ici encore, il n'existe aucune différence constante entre la chaleur de neutralisation de la potasse et de l'oxyde de mercure, combinés aux divers acides. Il n'est pas jusqu'au signe de cette différence qui ne soit changé; et cette inversion numérique des chaleurs dégagées est vérifiée par l'expérience chimique, l'acide cyanhydrique étant déplacé par l'acide chlorhydrique vis-à-vis de

la potasse; tandis qu'il le déplace, au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure.

15. Les faits qui suivent présentent un caractère plus général. La constance numérique de la différence entre les chaleurs de combinaison des différents acides étendus avec une même base, aussi bien que la constance de la différence entre les chaleurs de combinaison des différentes bases avec un même acide, et, par conséquent, la constance des modules de substitution entre métaux, ou entre métalloïdes, ne se vérifient jamais d'une façon absolue, parce que les chaleurs mêmes de combinaison varient avec la dilution, et cela suivant des lois spéciales à chaque sel.

Il en résulte que la thermoneutralité saline n'existe jamais en toute rigueur : le mélange de deux solutions salines, même très étendues, donnant en général lieu à quelque dégagement, ou absorption de chaleur.

16. Ces phénomènes sont particulièrement marqués pour les acides réputés faibles, dont la chaleur de combinaison avec les bases alcalines varie notablement avec la dilution, et cela d'une façon bien plus marquée que la chaleur de neutralisation des acides réputés forts. On remarque déjà qu'il en est ainsi pour les acides organiques de la formule $C^nH^{2n}O^2$ (acides gras), comparés aux acides chlorhydrique ou azotique. Mais les observations sont surtout frappantes pour des acides tels que l'acide borique, ou l'acide carbonique. Pour de tels acides, on ne saurait parler de différences constantes entre les chaleurs de neutralisation vis-à-vis des alcalis; ces différences variant du simple au double avec les proportions relatives du dissolvant, ainsi qu'avec l'influence d'un excès de base; influence qui est, au contraire, presque insensible pour les acides forts ([1]).

17. Il en est de même des bases faibles, ammoniaque, aniline, alumine, oxyde ferrique, etc., combinées aux divers acides, et particulièrement aux acides faibles : l'écart entre la chaleur de neutralisation de ces bases et celle des alcalis proprement dits, combinés à un même acide, étant d'autant plus fort que la dilution est plus grande, et cet écart variant en outre avec l'excès de base employée ([2]).

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, p. 463 et suivantes.

([2]) Même recueil, 4e série, t. XXX, p. 145. — Sels d'aniline, 6e série, t. XXI, p. 357.

J'ai tiré de ces faits ([1]) une définition exacte du caractère des *acides forts*, comparés aux *acides faibles*, et des *bases fortes*, comparées aux *bases faibles;* comparaison qui n'était appuyée jusque-là que sur une notion vague de leurs réactions; et j'ai montré comment ces faits résultent de la séparation des sels de semblables acides et de semblables bases en acides libres et bases libres, par l'action de l'eau, ou plutôt en sels acides et sels basiques. Cette dissociation ou, plus exactement, cette séparation est semblable à celle des éthers, et elle donne lieu à des équilibres, qui dépendent des proportions relatives des composants mis en présence : acide et base d'une part, sel neutre et eau d'autre part.

18. Une autre observation non moins essentielle s'applique à la différence entre la chaleur de neutralisation des bases solubles et celle des bases insolubles. Elle tient aux changements successifs que ces dernières bases éprouvent, dans leur état d'hydratation et de condensation moléculaire : soit dès les premiers moments de leur précipitation, soit pendant la durée de leur conservation, soit enfin au sein même des dissolutions de leurs sels.

De tels changements sont particulièrement marqués pour les sels des sesquioxydes, alumine, oxyde ferrique, oxyde chromique, etc. J'ai publié diverses expériences à cet égard ([2]), et M. Recoura a spécialement étudié les sels chromiques sous le même point de vue. Il est clair qu'on ne saurait appliquer immédiatement et sans examen à de telles bases les modules de substitution normaux, trouvés avec les bases ordinaires, en se fondant uniquement sur la connaissance de leur formule chimique. Pour reconnaître jusqu'à quel point on y est autorisé, il faudrait entrer dans une discussion fort délicate, et même fort incertaine, sur la constitution réelle qui correspond aux différents états de ces bases.

La même observation s'applique à certains acides insolubles, qui présentent l'état amorphe, colloïdal ou pseudo-soluble, tels que les acides stannique, silicique, tellureux, etc.

Elle paraît encore applicable aux modules de substitutions métalliques, relatifs à l'état isolé de certains métaux polymorphes, tels que le platine, ses congénères, et l'or lui-même.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, p. 513. — *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 196 et 276.

([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXX, p. 151, 171, 176, etc. (Sels ferriques). — 5e série, t. IV, p. 161, 168 et suivantes, 174, 178 (Carbonates et oxydes); — t. IX, p. 44, etc.

19. Quelques personnes ont pensé qu'on pourrait déduire de la connaissance des modules de substitution, envisagés comme répondant à une loi absolue, la chaleur de dissolution des sels insolubles, ou très peu solubles ; en supposant que ces sels, s'ils étaient dissous, satisferaient à la même loi. Mais l'état de dissolution de semblables sels, dans les cas mêmes où il peut être constaté, répondraient à des liqueurs extrêmement étendues, pour lesquelles cette loi n'a pas été vérifiée et demeure douteuse.

En outre, les sels précipités, aussi bien que les oxydes insolubles dont je viens de parler, éprouvent souvent, à partir du premier moment de leur formation, des changements moléculaires successifs, traduits par des phénomènes thermiques plus ou moins considérables. Ces changements et ces dégagements de chaleur répondent à des états nouveaux, plus ou moins hydratés, plus ou moins condensés, et auxquels les relations précédentes ne sont pas applicables, non plus que les notions ordinaires des chaleurs de dissolution.

Le fait est surtout frappant pour les précipités, d'abord amorphes, qui cristallisent ensuite ; pour les deux iodures jaune et rouge de mercure (1) ; ainsi que pour les sels d'argent insolubles, tels que l'iodure et le bromure (2).

Ce n'est pas ici le lieu d'insister sur les inductions que j'ai tirées de semblables changements, relativement à la tendance d'un précipité à conserver, dans le moment où il prend naissance, le type moléculaire du sel similaire dissous, auquel il succède ; sauf à le perdre ensuite, par l'effet de ses transformations consécutives, traduites par des dégagements de chaleur parfois considérables. Par exemple, ils s'élèvent à $5^{Cal},8$ avec l'iodure d'argent, depuis son état initial jusqu'à son état cristallisé.

20. Poursuivons cet examen de la loi des modules ; sa discussion conduit à des considérations nouvelles.

En effet, il n'est pas exact de dire qu'il n'existe pas de sels acides en dissolution. S'il en était ainsi, l'addition à un sel neutre de l'acide même, déjà entré dans sa constitution, ne devrait donner lieu à aucun phénomène thermique sensible. Le fait se vérifie en effet approximativement pour un grand nombre de sels ; mais le

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 239. — Le changement de HgI^2 jaune en sel rouge dégage $+3^{Cal},0$.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 242.

contraire est facile à constater pour les sulfates, par exemple [1], ainsi que pour les fluorures alcalins [2] et pour les dérivés des sels bibasiques; pour les chlorure et bromure de mercure [3], et même pour les formiates, acétates, butyrates, etc. alcalins [4] : tous sels dérivés des acides monobasiques.

Ces divers corps forment en réalité des sels acides, isolables à l'état cristallisé, et manifestés même en dissolution par les phénomènes thermiques.

21. Des observations pareilles s'appliquent aux sels doubles. Il est vrai que la plupart des sels doubles, tels qu'ils sont observables à l'état cristallisé, ne manifestent pas leur formation par des phénomènes thermiques notables, lors du mélange des sels composants dissous. Mais il existe cependant de nombreux sels doubles, dont la formation, même à l'état dissous, dégage des quantités de chaleur considérables. Ce résultat se constate surtout pour les sels métalliques, tels que les sels de mercure, où il est fort général [5], et les cyanures doubles les plus divers [6]. On donnera plus loin le Tableau général de la chaleur de formation des sels doubles.

22. Quoi qu'il en soit, et ces réserves faites, les modules de substitution entre les bases, entre les acides, entre les métaux, entre les métalloïdes ou les ions correspondants, sont intéressants à définir par l'expérience et utiles à connaître dans un grand nombre de circonstances. C'est pourquoi on va présenter ces valeurs, telles qu'elles résultent des observations les plus récentes, et en examinant successivement les éléments négatifs et les éléments positifs ou les métaux de diverses valences; on envisagera, d'un côté, les corps séparés de l'eau et, de l'autre, les corps dissous.

---

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 317.
(2) GUNTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. III, p. 21.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 231; et t. XXIII, p. 85-94.
(4) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 252.
(5) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 201; sels doubles d'argent, p. 271.
(6) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. V, p. 461 : sels de mercure et d'argent; — p. 467, ferrocyanures.



§ 3. — De la substitution entre les éléments halogènes monovalents en général.

1. Traçons le Tableau de ces substitutions, d'abord pour les éléments monovalents, F, Cl, Br, I, auxquels nous ajoutons le radical composé Cy; puis nous les comparerons avec les éléments bivalents, O, S, Se, Te. Afin de rendre cette comparaison plus nette, il convient d'observer que l'oxygène et le soufre étant divalents, dans les substitutions 1 atome d'oxygène remplacera 2 atomes de chlore, ou des éléments similaires. Dès lors, pour conserver les rapports équivalents, lesquels sont les véritables unités des substitutions, il est utile de multiplier par 2 les valeurs thermiques relatives aux éléments halogènes. On obtiendra ainsi les valeurs relatives à un double équivalent, c'est-à-dire à la substitution de O à Cl^2; ce qui permettra, en outre, de comprendre dans un même Tableau les métaux monovalents et bivalents. Quant aux sels formés par l'alumine et le peroxyde de fer, oxydes hexavalents, dérivés des métaux trivalents, on divisera les nombres observés pour une molécule d'oxyde, telle que Al^2O^3, par 3, afin de ramener les résultats à cette unité commune du double équivalent.

2. Commençons donc par les substitutions des éléments halogènes, relatives aux métaux; puis nous examinerons les substitutions relatives aux métalloïdes, substitutions où les phénomènes chimiques, aussi bien que les valeurs thermiques, sont souvent inverses des phénomènes et des valeurs trouvées pour les métaux. Les nombres compris dans nos Tableaux représentent des Calories.

Substitution de

	F^2 à Cl^2 gaz. — Sel		Cl^2 à Br^2 gaz. — Sel		Cl^2 à I^2 gaz. — Sel		Cl^2 à Cy^2. — Sel	
Métaux.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.
K^2...	+24,8	+26,8	+12,8	+14,2	+37,4	+38,8	+78,2	+75,0
Na^2...	+25,6	+27,0	+16,2	+14,2	+44,0	+38,8	+76,4	+75,0
Am^2..	+22,4	+27,4	+13,4	+14,2	+39,6	+38,8	+75,2	+76,0
Li^2...	»	+27,0	+20,0	+14,2	+51,8	+38,8	»	»
Ca ...	+48,4	»	+21,2	+14,2	+49,0	+38,8	»	+75,2
Sr....	+41,1	»	+19,8	+14,2	»	+38,8	»	+75,0
Ba ...	+31,8	+27,4	+32,7	+14,2	»	+38,8	»	+75,0

Substitution de

Métaux.	F^2 à Cl^2 gaz. — Sel anhydre.	F^2 à Cl^2 gaz. — Sel dissous.	Cl^2 à Br^2 gaz. — Sel anhydre.	Cl^2 à Br^2 gaz. — Sel dissous.	Cl^2 à I^2 gaz. — Sel anhydre.	Cl^2 à I^2 gaz. — Sel dissous.	Cl^2 à Cy^2. — Sel anhydre.	Cl^2 à Cy^2. — Sel dissous.
Mg...	+49,5	»	+26,1	+14,2	+53,8	+38,8	»	»
$\frac{1}{3}$ Al..	»	»	+14,4	+14,2	+47,2	+38,9	»	»
Mn...	»	+26,9	»	+14,2	»	+38,8	»	»
Fe....	»	+27,0	»	+14,2	»	+38,8	»	»
$\frac{1}{3}$ Fe..	»	+26,5	»	+14,2	»	+38,8	»	»
Co...	»	+27,2	»	+14,2	»	+38,8	»	»
Ni....	»	+26,9	»	+14,2	»	+38,8	»	»
Zn...	»	+27,0	—14,0	+14,2	+34,5	+38,8	+41,4	»
Cd...	»	+27,1	+13,5	+12,5	+31,2	+35,9	+56,0	»
Cu^2...	»	»	»	»	+23,4	»	»	»
Cu...	»	+27,1	+11,3	+14,2	»	»	»	»
Pb...	+23,7	»	+10,2	+14,2	+30,5	»	»	»
Tl^2...	»	+27,2	+ 7,0	»	+23,2	»	»	»
Ag^2...	—10,2	»	+11,2	»	+16,0	»	+52,0	»
Hg^2...	»	»	+ 5,6	»	»	»	»	»
Hg...	»	»	+ 5,4	+ 6,0	+17,3 et +14,3 (jaune). (rouge).	»	+41,6	+41,8
Pd...	»	»	+ 7,9	»	+11,8	»	+38,8	»
H^2...	+33,0	+21,8	+19,4	+14,2	+43,2	+38,8	+31,1	+53,6

3. *Substitution entre les élements halogènes unis aux métalloïdes* (état anhydre, sauf pour les oxacides) :

Noms des éléments communs.	Cl^2 à Br^2 gaz.	Cl^2 à I^2 gaz. Cal
Br^2	»	+ 1,2
Cy^2	»	+10,9
S^2	+ 8,2	+ 4,0?
$\frac{1}{3}$ P^2 (trichlorure)...............	+13,8	+30,2
$\frac{1}{5}$ P^2 (perchlorure)..............	+25,4	»
$\frac{1}{3}$ As^2..........................	+10,0	+24,9
$\frac{1}{3}$ Sb^2..........................	+12,6	+28,1
$\frac{1}{3}$ B^2..........................	+26,1	»
$\frac{1}{2}$ Si..........................	+21,1	+47,1
Sn	+12,0	»
$\frac{1}{2}$ Sn..........................	+10,0	»
$R^2(Cl^2 + O^2$ pour 2 Cl OH dissous).	— 2,3	»
$R^2(Cl^2 + O^6$ pour 2 Cl O^3H diss.)..	+11,6	—85,0
$R^2(Cl^2 + O^8$ pour 2 Cl O^4H diss.)..	»	—42,4

4. Comparons d'abord les substitutions dans l'*état anhydre,* qui est théoriquement le plus simple, en commençant par les composés métalliques.

En général, le *fluor* doit déplacer et déplace, en effet, les autres éléments halogènes vis-à-vis de presque tous les métaux et vis-à-vis de presque tous les éléments : ce qui s'explique parce que la chaleur dégagée ainsi, par la substitution de $F^2 = 38^{gr}$, est toujours très considérable.

Entrons dans le détail.

L'état anhydre peut être envisagé sous la forme gazeuse et sous la forme solide.

Sous la *forme gazeuse,* étant donné le déplacement du chlore par le fluor, la chaleur dégagée s'élève pour l'hydrogène (H^2), à $+33^{Cal},0$; elle monte jusqu'à $+97^{Cal},2$ pour le bore ($\frac{1}{3}B^2$) et $+59^{Cal},0$ pour le silicium ($\frac{1}{2}Si$).

Sous la *forme solide,* les écarts sont moindres, quoique toujours considérables. Ainsi, avec le magnésium, le déplacement du chlore par le fluor dégage $+49^{Cal},5$. Avec le cadmium et le strontium, les valeurs sont voisines de la précédente ($+48^{Cal},4$ et $+41^{Cal},1$). Le baryum et l'antimoine fournissent des nombres moindres, à savoir : $+31^{Cal},8$ et $+33^{Cal},1$; les métaux alcalins et le plomb, des chiffres voisins de $+24^{Cal}$.

L'argent seul manifeste une inversion thermique remarquable, la chaleur de formation du fluorure d'argent anhydre étant inférieure de $10^{Cal},2$ à celle du chlorure. Ajoutons que les faits connus semblent indiquer quelque chose d'analogue pour les sels de mercure, le fluorure de mercure d'ailleurs n'ayant guère été étudié.

5. Dans l'*état dissous,* la substitution du fluor aux éléments halogènes combinés avec les métaux, qui forment des fluorures et des chlorures solubles sans décomposition, donne, au contraire, lieu à des valeurs thermiques beaucoup plus voisines entre elles et sensiblement constantes. En effet, les nombres observés pour la substitution du fluor au chlore, F^2 à Cl^2, oscillent entre $+27^{Cal},4$ et $+26^{Cal},5$, la moyenne générale étant $+27^{Cal}$. On peut donc adopter ce dernier nombre comme représentant la constante, ou module de substitution du fluor au chlore dans les sels solubles : soit $\frac{1}{2}\,27$ ou $+13^{Cal},5$ par équivalent simple. Mais il faudrait se garder d'appliquer ce module soit aux sels insolubles, soit aux corps anhydres.

Observons en outre que, entre les hydracides dissous, c'est-à-dire vis-à-vis de l'hydrogène, H^2, l'écart relatif à la substitution du fluor

au chlore est seulement de $+21^{Cal},8$ pour F^2; ce qui réduit le module à $+10,9$, au lieu de $+1,35$. On voit qu'il n'y a pas identité entre le module relatif à l'hydrogène et celui des métaux, même dans l'état dissous.

6. En général, le *chlore* déplace le *brome* dans tous les *composés anhydres* de cet élément, formés soit avec les métaux, soit avec les métalloïdes, toujours avec dégagement de chaleur. La relation thermique et le déplacement effectif sont renversés pour les ions qui répondent aux oxacides du chlore, du brome et de l'iode; l'acide bromique excepté.

Ajoutons que souvent, d'après l'expérience, le déplacement est partiel dans les cas de composés organiques polybromés; phénomène que nous ne pouvons examiner de plus près, faute de données thermiques.

Sous la *forme gazeuse,* on ne possède de mesures que pour les hydracides, dont l'écart thermique, pour Cl^2 substitué à Br^2 gazeux, s'élève à $+19^{Cal},4$.

Sous la *forme solide,* pour les métaux et les métalloïdes, les écarts varient de $+32^{Cal},7$ (baryum) à $+5,4$ (mercure).

Dans l'*état dissous,* au contraire, on trouve une valeur thermique, ou module, presque constante pour les métaux. En effet, elle varie au maximum entre $12^{Cal},5$ et $14^{Cal},2$. Sa valeur moyenne est égale à $+14^{Cal},2$ et elle se trouve réalisée, avec ce nombre même, dans la plupart des cas, même pour les hydracides dissous. Ce fait montre que la différence de constitution des acides chlorhydrique, bromhydrique dissous, et j'ajouterai iodhydrique, comparée à celle des chlorures, bromures, iodures solubles, notamment des sels alcalins, est la même; tandis qu'on ne saurait établir une assimilation pareille entre cette différence pour les chlorures et l'acide chlorhydrique, comparés aux fluorures alcalins et l'acide fluorhydrique, toujours à l'état de dissolution.

Il existe aussi, entre certains chlorures, bromures et iodures métalliques solubles, des écarts notables qu'il convient de signaler : tels sont le cadmium, avec lequel l'écart est seulement de $+12^{Cal},5$, et surtout le mercure, avec lequel l'écart s'abaisse à $+6^{Cal},0$. Cette circonstance indique pour les sels haloïdes de ces métaux une constitution spéciale et distincte, même de celle des hydracides.

7. En général, le *chlore* déplace *l'iode* dans tous les composés binaires formés avec les métaux ou les métalloïdes; et il le déplace

avec dégagement de chaleur; sauf pour les oxacides de l'iode, où la relation thermique et le déplacement effectif sont renversés.

Sous la *forme gazeuse*, il n'existe de données que pour les hydracides, dont l'écart thermique, pour Cl^2 substitué à I^2 gazeux, s'élève à $+ 43^{Cal},3$.

Dans l'*état anhydre*, pour les métalloïdes, les composés étant les uns liquides, les autres solides, l'écart thermique varie de $+ 1^{Cal},2$ (bromure d'iode) et $+ 3,7$ (bromure phosphoreux), à $+ 47^{Cal},1$ (silicium).

Pour les métaux, les divergences sont un peu moindres, les valeurs thermiques de substitution s'étendant depuis $+ 53,8$ (magnésium) jusqu'à $+ 11,8$ (palladium) et $+ 14,3$ (mercure).

Dans l'*état dissous*, au contraire, le module de substitution est presque constant et très voisin de $+ 38^{Cal},8$. J'en excepte le cadmium ($+ 35,9$) et probablement le mercure; mais la relation relative au mercure n'a pu être établie, à cause de la faible solubilité de son iodure.

Pour les hydracides dissous, on a la même valeur de substitution que pour la plupart des sels, c'est-à-dire $+ 38^{Cal},8$; ce qui nous reporte aux remarques faites plus haut, relativement aux rapprochements entre la constitution des hydracides et de leurs sels solubles.

8. Le déplacement de *l'iode* par le *brome* avec dégagement de chaleur est également la règle, sauf pour les acides oxygénés. L'écart thermique pour Cl^2 substitué à $+ I^2$ est maximum pour le silicium ($+ 36^{Cal}$).

Si l'on envisage les composés des métaux dans l'*état anhydre*, l'écart thermique varie de $+ 32,8$ (manganèse), $+ 31,8$ (lithium), $+ 27,8$ (sodium), à $+ 5,2$ (argent) et $+ 3,9$ (palladium).

Entre les hydracides *gazeux*, il est égal à $+ 12^{Cal},0$.

Dans les hydracides *dissous*, au contraire, l'écart thermique entre le brome, Br^2, et l'iode, I^2 (gaz), affecte la valeur $+24^{Cal},6$; valeur sensiblement constante pour les métaux et les hydracides; les seules divergences sensibles étant relatives au cadmium ($+ 23,0$), et probablement au mercure, comme entre le chlore et le brome.

9. Soit enfin le déplacement du *cyanogène* par le *chlore*, déplacement purement théorique, à cause des réactions secondaires. En fait, le calcul montre que la substitution de Cy^2 par Cl^2 répond à des différences thermiques variables, à l'*état anhydre*, depuis



$+31^{Cal},1$ pour les hydracides *gazeux*, jusqu'à $+38,8$ pour le mercure, $+56,0$ pour le cadmium et $+78,2$ pour le potassium ; les composés de ces divers métaux étant envisagés sous la *forme solide*.

A l'*état dissous*, le module de substitution entre le chlore et le cyanogène serait voisin de $+75^{Cal}$ pour les cyanures solubles alcalins et terreux, d'après le calcul ; tandis qu'il est réduit à $+53,6$ pour les hydracides et à $+41,8$ pour le cyanure de mercure. On ne peut signaler aucun rapprochement de ce genre, relativement à la plupart des cyanures métalliques, ces composés étant insolubles.

10. On voit par cette discussion que, dans les substitutions des corps halogènes les uns par les autres, le signe thermique demeure d'ordinaire constant. Mais la chaleur dégagée ne saurait être représentée par des valeurs uniformes pour les composés *anhydres*, même en se limitant aux sels.

Nous remarquerons cependant que la chaleur de formation d'un bromure anhydre quelconque, calculée depuis le brome gazeux, est à peu près la moyenne des chaleurs de formation des chlorure et iodure correspondants, calculés également depuis les éléments gazeux, ce qui répond aussi à la moyenne des poids moléculaires. La chaleur de formation d'un bromure anhydre offre également, dans tous les cas connus, une valeur voisine de celle de l'azotate du même métal, calculée depuis l'azote et l'oxygène gazeux.

11. Examinons maintenant plus particulièrement les nombres relatifs à l'*état dissous*, nombres donnés dans le Tableau précédent. Les rapprochements qui en résultent ayant été signalés à mesure et sous forme spéciale, il paraît utile de les résumer ici, en les généralisant.

En effet, à l'état dissous, on pourrait adopter pour la plupart des sels des valeurs de substitution sensiblement constantes, telles que les suivantes : A étant la chaleur dégagée par la formation du chlorure d'un métal monovalent donné, à l'état dissous, au moyen du chlore gazeux, pris lui-même sous le poids $Cl = 35^{gr},5$,

				Cal
La formation du	fluorure correspondant	dégagera	....	$A + 13,5$
»	bromure	»	....	$A - 7,2$
»	de l'iodure	»	....	$A - 19,4$
»	cyanure (alcalin)	»	....	$A - 37,5$

Pour les métaux bivalents, on aura : $2A + 27,0$, etc.

12. *Ions.* — Je ne crois pas utile de donner ici le Tableau détaillé des chaleurs dégagées par la substitution théorique des ions composés dans les oxysels (ou plutôt par la substitution de leurs éléments), soit à l'état anhydre, soit à l'état dissous. Il suffira de signaler d'une manière générale les modules de substitution de ces ions, pour lesdits sels, toujours supposés à l'*état dissous;* bien entendu, avec les mêmes réserves et dans les mêmes limites d'exactitude que pour les éléments halogènes.

A étant toujours la chaleur de formation du chlorure soluble d'un métal donné depuis ses éléments, rapportée à un équivalent de chlore ($Cl = 35^{gr},5$), la formation du sel soluble du même métal, formé par son association avec un autre groupe d'éléments (ion) déterminé, sera représenté sensiblement par le nombre constant

$$A - Q;$$

ce nombre $A - Q$ étant la caractéristique, autrement dit le module de substitution, pour toute la série saline correspondante. Il s'applique toujours à 1 équivalent d'un métal monovalent; c'est-à-dire à son poids atomique, pour les sels neutres des acides monobasiques.

On devra doubler ce nombre, c'est-à-dire prendre $2A - 2Q$ pour les sels neutres des métaux bivalents, ainsi que pour les sels neutres des acides bibasiques; la valeur relative aux sels acides de ces derniers demeurant approximativement $A - Q$ pour les métaux monovalents.

Pour les sels des acides tribasiques, on prendra soit $3A - 3Q$, soit $2A - 2Q$, soit enfin $A - Q$; selon que ces sels seront tri, bi ou monobasiques, le métal étant supposé monovalent, et l'on doublera ces nombres pour les métaux bivalents. On déduit ainsi les valeurs suivantes, d'après les données connues :

		Cal
La formation d'un chlorate dissous, par ses éléments, dégagera		A − 17,4
La formation d'un perchlorate dissous		A + 0,02
»	bromate (Br liquide) dissous	A − 26,8
»	iodate (I solide) dissous	A + 19,9
»	hypochlorite dissous	A + 11,7
»	hypobromite (Br liquide) dissous	A − 14,4
»	sulfate dissous { bibasique	2(A + 67,6)
	sulfate dissous { monobasique	A + 171,7
»	hyposulfate dissous	2(A + 99,0)
»	persulfate id.	2(A + 116,8)

La formation d'un	sulfite	id.	2(A + 36,1)
»	hyposulfite	id.	2(A + 32,4)
»	sélénite	id.	2(A + 20,6)
»	séléniate	id.	2(A + 33,4)
»	azotate	id.	A + 9,3
»	azotite	id.	A + 12,3
»	phosphate dissous	monobasique	A + 268,3
		bibasique	2(A + 113,4)
		tribasique	3(A + 60,1)
»	pyrophosphate dissous		2(A + 230,0)
»	phosphite dissous	monobasique	A + 181,5
		bibasique	2(A + 75,5)
»	hypophosphite dissous		A + 105,0
»	arséniate dissous	monobasique	A + 177,9
		bibasique	2(A + 68,7)
		tribasique	3(A + 30,9)
»	formiate dissous		A + 61,9
»	acétate dissous		A + 77,8
»	carbonate dissous	monobasique	A + 126,8
		bibasique	2(A + 41,4)
»	oxalate dissous	monobasique	A + 156,1
		bibasique	2(A + 58,8)
»	sulfocyanure dissous		A — 57,5

. . . .

13. On voit quelle est l'étendue des relations thermiques entre la formation des composés salins solubles, et quels en sont le sens véritable et l'intérêt dans les applications.

Je rappellerai encore que ces relations sont surtout applicables aux acides forts et aux bases fortes; tandis qu'elles ne fournissent qu'une approximation plus éloignée pour les sels des acides faibles et pour les sels des bases faibles, peroxydes métalliques et même oxydes de zinc, de cuivre, etc.; tous sels dissociables par l'eau, en proportion variable avec la dose du menstrue. Elles ne sont pas applicables aux sels de mercure et elles fournissent des résultats tout à fait divergents pour les cyanures. A la vérité, on trouve, pour les cyanures alcalins, la valeur à peu près constante

$$A^{Cal} - 37,5;$$

mais le cyanure de mercure fournit $2A - 57,8$; le cyanoferrure de potassium : $6(A - 63,4)$; le cyanoferride : $12(A - 63,5)$.

Nous retrouverons bientôt des relations similaires dans l'étude des déplacements réciproques des métaux. Mais, auparavant, il con-

vient de poursuivre l'étude des substitutions réciproques, théoriques ou réelles, entre les métalloïdes.

§ 4. — Éléments halogènes et oxygène.

1. Soient maintenant les substitutions entre les éléments halogènes monovalents et l'oxygène bivalent; substitutions qui ont lieu réellement avec les oxydes et un grand nombre d'autres corps, sous l'influence de la chaleur notamment.

Les nombres thermiques mesurés jusqu'à ce jour permettent le calcul des deux Tableaux suivants :

2. *Substitution entre l'oxygène et les éléments halogènes vis-à-vis des métaux.*

	Cl^2 à O. — Sel		Br^2 gaz à O. — Sel		I^2 gaz à O. — Sel	
Métaux.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.
K^2....	+113,2	+37,2	+100,4	+23,0	+75,8	— 1,6
Na^2...	+ 94,9	+37,3	+ 78,7	+23,1	+50,9	— 1,6
Am^2...	»	+34,6	»	+20,4	»	— 4,2
Li^2....	+ 46,6	+37,4	+ 26,6	+23,2	— 5,2	— 1,4
Ca....	+ 38,4	+37,8	+ 17,2	+23,6	—10,6	— 1,0
Sr....	+ 53,5	—37,4	+ 33,7	+23,2	»	— 1,4
Ba....	+ 63,7	+36,5	+ 31,0	+23,5	»	— 1,5
Mg...	+ 7,8(1)	+38,3(2)	— 18,3	+22,8	—44,0	— 1,4(3)
$\frac{1}{3}$Al...	— 23,1(2)	+27,7	— 37,5	+14,6	—70,1	—11,2
Mn....	+ 17,5	+33,5	»	+19,3	»	— 5,3
Fe....	+ 13,3	+31,2	»	+17,0	»	— 7,6
$\frac{1}{3}$Fe...	— 0,3	+20,8	»	+ 6,3	»	—18,0
Ni....	+ 13,2	+32,4	»	+18,2	»	— 6,4
Co....	+ 12,6	+30,9	»	+16,7	»	— 7,9
Zn....	+ 12,6(1)	+29,5(2)	— 1,4	+15,3	—21,9	— 9,3
Cd....	+ 26,4	+30,1	+ 12,9	+13,5	— 4,8	— 4,8

(1) Oxyde anhydre.

(2) Oxyde hydraté. Il en est de même des oxydes suivants.

(3) A partir de la magnésie, les oxydes sont insolubles, c'est-à-dire que la substitution de l'oxygène à l'iode, dans l'état dissous des iodures, est accrue par la transformation d'un système liquide en un composé solide.

	Cl^2 à O. — Sel		Br^2 gaz à O. — Sel		I^2 gaz à O. — Sel	
Métaux.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.
Pb....	+ 23,1	+17,1	+ 12,9	+ 2,9	— 7,4	»
Tl^2....	+ 54,4	+37,1	+ 47,4	»	+31,2	»
Cu^2...	+ 27,0	»	»	»	+ 3,6	»
Cu....	+ 11,7	+22,8	+ 0,4	+ 8,6	»	»
Sn....	+ 11,6	+10,1	— 0,9	»	»	»
$\frac{1}{2}$Sn...	— 5,7	+ 8,5	— 14,2	»	»	»
Hg....	+ 31,8	+29,0	+ 26,5	+23,1	+14,5 (Jaune). / +17,5 (Rouge).	» / »
Hg^2...	+ 40,4	»	+ 34,2	»	+20,3	»
Ag^2...	+ 22,0	»	+ 10,8	»	+ 6,0	»
Pd....	+ 19,7	»	+ 11,8	»	+ 7,9	»
$\frac{1}{3}Sb^2$..	+ 5,5	»	— 7,1	»	+22,6	»
H^2....	— 14,1	+ 9,8	— 33,5	— 4,4	—57,7	—29,0

3. *Substitution entre l'oxygène et les éléments halogènes vis-à-vis des métalloïdes.*

	O substitué à Cl^2.	O à Br^2 gaz.	O à I^2 gaz.
$\frac{1}{3}P^2$..............	+32,5 (ac. diss.)	»	»
$\frac{1}{5}P^2$..............	+29,4 anhydre / +37,2 (ac. diss.)	+42,0 anhydre / +50,8 (ac. diss.)	+55,1 anhydre / +63,3 (ac. diss.)
$SOCl^2$ en SO^2......	+21,9 tout gaz	»	»
SO^2Cl^2 en SO^3.....	+10,1 tout gaz	»	»
PCl^5 en PCl^3O.....	+34,7	+49,4	»
$\frac{1}{3}As^2$.............	+ 4,6	+11,6	+28,9
$\frac{1}{3}B^2$..............	+28,6 anhydre / +34,2 (ac. diss.)	+53,7 anhydre / +60,3 (ac. diss.)	»
$\frac{1}{4}$Si...............	+25,7	+46,7	+72,8
$\frac{1}{2}$C................	+12,9 tout gaz	»	»
CO...............	+50,2	»	»
$\frac{1}{2}C^2$..............	+ 5,03 (ac. diss.)	»	»

4. Examinons ces Tableaux.

Soient les substitutions pour les *corps anhydres.*

Dans la série des *métaux proprement dits,* il y a toujours dégagement de chaleur, lorsque le chlore déplace l'oxygène; à l'exception de l'hydrogène (si tant est que ce corps puisse être assimilé à un métal), de l'étain dans son bioxyde, de l'aluminium et du fer

dans son peroxyde : c'est-à-dire à l'exception des chlorures assimilables aux composés des métalloïdes par leur facile décomposition par l'eau.

Ce renversement dans les valeurs thermiques est corrélatif de l'inversion des réactions effectives; car les derniers chlorures sont directement décomposables par l'oxygène, à la température rouge.

5. Entrons dans le détail.

La chaleur dégagée par la substitution du chlore à l'oxygène, dans les oxydes métalliques, est maxima pour le potassium, les métaux alcalins (thallium compris) et alcalino-terreux. Mais les valeurs en sont fort inégales, même pour les trois métaux alcalins proprement dits; ou pour les trois métaux alcalino-terreux, comparés entre eux.

Le mercure vient après, puis le cadmium.

L'argent, le plomb, le cuivre (protoxyde) et le palladium forment un groupe, où la chaleur de substitution est comprise entre 20 et 27 : or, ce groupe répond dans une certaine mesure à la classification naturelle des métaux.

Le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cuivre (bioxyde), l'étain (protoxyde) forment un autre groupe, où la chaleur de substitution est comprise entre 11 et 13. Le magnésium même (+7,8) se rapproche de ce dernier groupe, lequel est également conforme aux analogies générales de la classification des métaux.

Remarquons enfin que l'action du chlore sur les oxydes ne donne lieu à une simple substitution que lorsqu'elle s'exerce à une haute température. A froid, elle est compliquée souvent par un phénomène intermédiaire, la formation de l'acide hypochloreux : composé endothermique, dont la chaleur de formation est fournie aux dépens de l'énergie résultant du remplacement de l'oxygène par le chlore.

6. Envisageons maintenant la substitution entre le chlore et l'oxygène parmi les composés des *métalloïdes;* composés auxquels les chlorures stannique et aluminique sont assimilables : il s'agit toujours de l'état anhydre.

Ici la relation thermique est renversée. C'est, en effet, l'oxygène qui déplace le chlore avec dégagement de chaleur, et ce déplacement peut être accompli réellement et directement vers la température rouge : c'est là une conséquence des principes de la Thermochimie. Les mêmes chlorures sont également décompo-

sables par l'eau, circonstance qui sera examinée tout à l'heure plus en détail.

Les chiffres qui expriment la chaleur dégagée par la substitution de l'oxygène au chlore varient d'ailleurs. Les plus fortes valeurs, comprises entre 26 et 32, ont été observées avec le phosphore, le bore et le silicium; l'aluminium (23) s'en rapproche, tandis que l'arsenic répond au minimum. Il est clair que, dans les cas de cet ordre, les oxydes du chlore ne sauraient se former : mais on peut obtenir des oxychlorures avec les éléments polyvalents.

En résumé, pour les chlorures et les oxydes anhydres, il existe des relations thermiques générales, corrélatives des réactions chimiques effectives; mais il n'est pas possible d'établir une Table régulière des modules de substitution.

7. Venons aux *corps dissous,* condition dans laquelle nous ne saurions guère comparer que les composés des métaux proprement dits; ceux des métalloïdes étant d'ordinaire détruits par la réaction de l'eau.

Ici la substitution du chlore à l'oxygène donne une valeur sensiblement constante (soit $+37^{Cal},2$), pour les métaux alcalins (thallium compris) et alcalino-terreux. Pour ces métaux, si B représente la chaleur d'oxydation par 1 atome d'oxygène (bivalent), on aura sensiblement une chaleur de chloruration égale à

$$B + 37,2.$$

Le phénomène réel est d'ailleurs plus compliqué; l'excès d'énergie, qui répond à la substitution du chlore à l'oxygène pour l'état dissous, étant en partie consommé dans la formation des oxacides du chlore; formation qui, dans ces conditions, se trouve produite ou activée par l'énergie complémentaire due à leur combinaison avec un excès de base (ancienne affinité prédisposante).

8. Avec les autres oxydes métalliques, même pour les sels dissous, on ne saurait obtenir de résultats comparables aux précédents, ces oxydes étant insolubles, et existant les uns sous la forme hydratée, les autres sous la forme anhydre; ce qui constitue des conditions mixtes, dans lesquelles il conviendrait de tenir compte à la fois d'une chaleur de dissolution hypothétique et d'un état d'hydratation dissemblable.

Cette distinction est surtout essentielle pour les oxydes qui ne

retiennent pas d'eau combinée, tels que ceux d'argent et de mercure.

Enfin on devrait, surtout pour les peroxydes, tels que ceux de fer et de chrome, faire entrer en ligne leurs états isomériques ou polymériques différents.

Aussi, en fait, observe-t-on pour ces divers oxydes des valeurs de substitution fort inégales. Pour la magnésie (précipitée), le nombre $+ 38^{Cal},3$ est presque le même qu'avec les alcalis. Mais ce nombre tombe à $+33^{Cal},5$ avec le manganèse. Il demeure voisin de $+ 30^{Cal}$ pour le fer (protoxyde), le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium, métaux qui fournissent en effet des sels comparables entre eux.

Le nombre du mercure en est encore voisin ($+ 29^{Cal}$), ainsi que celui de l'aluminium ($+ 27^{Cal}$). Mais le cuivre et le plomb tombent à $+ 22^{Cal},8$ et $+ 17^{Cal},1$; ainsi que le fer (peroxyde : $+ 20^{Cal},8$).

En tous cas, la chaleur de substitution du chlore à l'oxygène, pour les métaux envisagés dans leurs sels dissous, est toujours positive. L'intervention de l'énergie correspondante donne lieu, en général, à des réactions simultanées, telles que la formation des oxacides du chlore et, dans certains cas, la suroxydation du métal.

La valeur la plus faible s'observe avec l'hydrogène : $+9^{Cal},8$. Cet élément forme ainsi transition, donnant un chiffre négatif à l'état anhydre et un chiffre positif à l'état dissous. Il en est de même pour l'aluminium et l'étain (bioxyde). J'ai dit ailleurs comment ces valeurs de signe contraire régissent les déplacements réciproques et les équilibres chimiques entre le chlore et l'oxygène (*Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 480).

On peut déduire encore de ces données les conditions dans lesquelles un chlorure sera susceptible d'être décomposé par l'eau; ou, réciproquement, un oxyde sera décomposable par l'acide chlorhydrique. Mais cette question ayant été traitée dans mon *Essai de Mécanique chimique* (t. II, p. 569 et suivantes), je ne crois pas utile de l'examiner ici.

9. Passons maintenant en revue les déplacements réciproques entre l'*oxygène* et le *brome,* dans les bromures. Ils donnent lieu à des considérations semblables; à cela près que les valeurs thermiques sont moindres que pour les chlorures, dans le rapport des différences de chaleur de formation, signalées plus haut, entre les chlorures et les bromures.

État anhydre. — Pour les métaux proprement dits, le brome déplace, en général, avec dégagement de chaleur, l'oxygène à l'état anhydre; sauf avec le magnésium, l'aluminium, l'étain, l'antimoine, l'hydrogène.

Vis-à-vis de ces derniers éléments, c'est au contraire l'oxygène qui déplace le brome, et il en est de même pour les métalloïdes. Ce renversement des réactions, prévu par la théorie, est confirmé par l'expérience.

10. *État dissous.* — Dans l'état dissous, condition applicable seulement aux bromures métalliques, il y a toujours déplacement de l'oxygène par le brome, sauf pour l'acide bromhydrique; lequel donne lieu, en effet, à certains équilibres, à cause de la formation d'un perbromure d'hydrogène et de l'intervention de l'énergie supplémentaire qui en résulte (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 624).

11. L'*iode* opposé à l'*oxygène* contraste avec le chlore et le brome; la chaleur de formation des iodures étant, dans la plupart des cas, inférieure à celle des oxydes, tant à l'état anhydre qu'à l'état dissous.

Aussi les *iodures anhydres* sont-ils décomposables pour la plupart, à chaud, par l'oxygène libre, qui en déplace l'iode; ce déplacement donne lieu à des expériences de cours très nettes et très brillantes (1).

Cependant, l'argent et quelques autres métaux font exception en fait, et cette exception est conforme à la théorie.

Avec le mercure, les phénomènes se compliquent, en raison de la dissociation propre et indépendante de l'iodure, à la température de l'expérience.

12. A l'*état dissous,* les iodures métalliques sont, en général, décomposés sous l'influence de l'air (2); parfois avec le concours de l'acide carbonique, qui apporte une énergie auxiliaire.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 191.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 525.

§ 5. — Substitution entre éléments bivalents. — Oxygène, soufre, etc.

1. Il s'agit maintenant d'examiner les substitutions entre les éléments bivalents, tels que l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, unis à d'autres éléments. Commençons par les combinaisons métalliques de ces éléments :

Substitution vis-à-vis des métaux.

	O à S (octaédrique).		O à Se (métallique).		O à Te (cristallisé).
Métaux.	État solide.	État dissous.	État solide.	État dissous.	État solide.
K^2	— 5,3 (?)	+51,7	+18,6	+77,3	»
K + H	+40,1	+51,8	»	+77,6	»
Na^2	+11,6	+51,6	+40,9	+77,3	»
Na + H	+46,4	+51,8	»	+77,2	»
Li^2	»	+51,8	+58,2	+73,5	»
$Az^2 + H^8$	»	+50,3	»	»	»
$Az + H^5$	»	+53,3	»	+77,2	»
Ca	+40,7	+52,5	+63,5 (?)	»	»
Sr	+31,9	+51,7	+63,6	»	»
Ba	+30,9	+51,7	+63,5	»	»
Mg	+64,0	»	»	»	»
Mn	+49,5 (1)	»	+72,7	»	»
Fe	+44,9	»	+53,7	»	»
Co	+42,2	»	+50,2	»	»
Ni	+42,0	»	+46,8	»	»
Zn	+40,5	»	+53,2	»	+53,8
Cd	+31,9	»	+42,6	»	+49,7
Cu^2	+23,5 (?)	»	+35,0	»	+35,4
Cu	+30,1	»	+22,4 (?)	»	»
Pb	+30,5	»	+35,5	»	+44,6
Tl^2	+21,1	»	+34,5	»	+32,2
Hg	+10,9	»	+15,2	»	»
Ag^2	+ 4,0	»	+ 5,0	»	»
H^2	+53,3 (gaz)	+59,5	+83,2	+84,8	+93 (gaz)

(1) A partir de ce composé, il s'agit des sulfures et des oxydes précipités; les oxydes et les sulfures cristallisés n'ayant pas été étudiés au point de vue thermique.



D'après ce Tableau, la substitution de l'*oxygène* au *soufre* dégage toujours de la chaleur; à une exception près, qui porterait sur l'oxyde de potassium anhydre, oxyde mal connu.

2. Dans l'*état anhydre,* la chaleur dégagée serait maxima pour le magnésium ($+ 64^{Cal},0$); lequel se rapproche, sous ce rapport, de l'hydrogène, du bore, du silicium, du carbone (*voir* plus loin), et probablement aussi de l'aluminium.

Cette quantité de chaleur est voisine de 40 à 45 pour le groupe calcium-fer-nickel-cobalt-zinc-antimoine, métaux dont les sulfures se rapprochent, sous ce rapport, des sulfhydrates alcalins. En d'autres termes, la substitution de l'oxygène au soufre vis-à-vis de ces métaux bivalents équivaut à la même substitution opérée, simultanément, vis-à-vis d'un équivalent de potassium et d'un équivalent d'hydrogène, assemblés dans un composé unique.

Le baryum, le strontium, le cadmium, le cuivre, le plomb donnent des chiffres voisins de 30^{Cal}.

Le mercure, les métaux alcalins fournissent les plus petites valeurs de substitution; le phénomène changerait même de signe pour le potassium.

3. Dans les conditions des expériences réelles, c'est-à-dire lors de la réaction directe de l'oxygène sur les sulfures anhydres, ces résultats numériques sont, pour la plupart des cas, accrus par l'oxydation propre du soufre, accomplie simultanément lors de son élimination, et qui ajoute une énergie étrangère au phénomène : soit $+ 34^{Cal},6$ par atome d'oxygène combiné, formant de l'acide sulfureux. Deux atomes d'oxygène seraient ainsi susceptibles de déterminer la réduction du sulfure de plomb à l'état métallique :

$$PbS + O^2 = Pb + SO^2, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +48^{Cal},9$$

Les phénomènes de réduction observés dans le grillage des sulfures métalliques s'expliquent par là; mais ils ne sont pas dus à une substitution.

4. Parmi les composés des métalloïdes, les données nécessaires pour le calcul thermique des substitutions entre l'oxygène d'une part, et, d'autre part, le soufre, le sélénium, le tellure, sont bien moins nombreuses.

D'après les nombres connus, la substitution de l'oxygène au soufre dégage, pour 1 atome substitué :

			Cal
Dans le sulfure d'antimoine...........		Sb^2S^3	+43,9
»	de bore......	B^2S^3	+78,2
»	de silicium...........	SiS^2	+56,5
»	de carbone (gazeux),..	CS^2	+59,8

Ces substitutions peuvent être réalisées directement, étant d'ailleurs accompagnées par l'oxydation du soufre.

La substitution de l'oxygène au soufre dans le sulfure d'azote, AzS, serait aussi accompagnée par un dégagement de $+10^{Cal},3$. Mais, pour ce cas, il s'agit d'un phénomène purement théorique, les deux composés étant endothermiques et le sulfure d'azote explosif.

5. La substitution de l'*oxygène* et celle du *soufre* au *sélénium,* dans l'état anhydre, vis-à-vis des métaux, sont toujours accompagnées par un dégagement de chaleur, dont les valeurs varient dans la série des métaux. C'est pour le mercure et l'argent qu'elles sont les plus petites possible, ainsi que les écarts entre les sulfures et les séléniures.

6. La substitution du *soufre* au *sélénium,* formant des oxacides, dégagerait

Avec SeO^2 anhydre..	$+16^{Cal},8$	Dissous...........	$+26^{Cal},1$
» SeO^4H^2.......	»	Dissous...........	$+67^{Cal},4$

7. *Tellure* et *sélénium*. — Les tellurures métalliques étudiés ont presque tous des chaleurs de formation moindres que les séléniures.

Le tellure, au contraire, dégage plus de chaleur que le sélénium, en formant un perchlorure, RCl^4, et le sélénium plus que le soufre, en formant un chlorure, R^2S^2.

8. Envisageons l'*état dissous* pour les substitutions des éléments bivalents. Ici nous retrouvons des modules de substitution à peu près constants.

Soit B la chaleur de formation d'un oxyde dissous :

$$M + O + nH^2O,$$

celle d'un sulfure dissous

$$M + S + nH^2O$$

sera représentée en général par

$$B^{Cal} - 51,7$$

et celle d'un séléniure dissous

$$M + Se + nH^2O$$

par

$$B^{Cal} - 77,3;$$

ce qui fait un écart de $25^{Cal},8$ entre les séléniures et les sulfures.

En outre, ces nombres sont applicables aux sulfhydrates et aux sélénhydrates. Il résulte de ce dernier fait que les sulfures et séléniures normaux, tels que K^2S, K^2Se, n'existent pas dans les solutions étendues, s'y trouvant décomposés en sulfhydrates et hydrates (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 508).

Tels sont les résultats obtenus avec les composés binaires des éléments bivalents.

§ 6. — Éléments trivalents et quadrivalents.

1. La substitution entre *éléments trivalents* ne peut être comparée par le calcul que pour un petit nombre de corps, et seulement dans l'état anhydre.

Les *hydrures* de ces éléments sont gazeux et les nombres observés montrent que la substitution de l'arsenic à l'antimoine dégagerait : $+42^{Cal},6$;

Celle du phosphore à l'arsenic : $+49^{Cal},1$;

Celle de l'azote au phosphore : $+7^{Cal},3$.

Mais il s'agit de relations purement numériques et non de réactions réalisables.

2. Au contraire, on conçoit et l'on réalise même la réaction de quelques-uns des éléments trivalents sur les *chlorures* de la même famille. Les relations numériques sont les suivantes : la formation du chlorure d'antimoine (solide) dégage $+20^{Cal},1$ de plus que celle du chlorure arsénieux (liquide). Cette dernière, au contraire, dégage $-5^{Cal},3$ de moins que le chlorure phosphoreux, lequel surpasse de son côté le chlorure d'azote, composé endothermique.

Le perchlorure d'antimoine (liquide) est un peu surpassé par le perchlorure de phosphore (solide).

3. Vis-à-vis de l'*oxygène*, le *phosphore* surpasse tous les autres éléments trivalents. En effet, le phosphore dégage en tout :

$+145^{Cal},4$ de plus que l'azote, pour le premier degré d'oxydation, R^2O (acides dissous);

$+259,0$ de plus que l'azote, pour les trioxydes, R^2O^3 (acides dissous);
$+101,7$ de plus que l'arsenic pour les trioxydes, R^2O^3 (acides dissous);

$+377,9$ de plus que l'azote, pour les pentoxydes, R^2O^5 (acides dissous);
$+181,5$ de plus que l'arsenic pour les pentoxydes, R^2O^5 (acides dissous).

Mais on compare ainsi des composés de constitution très différente.

Parmi les oxydes trivalents, la formation de l'oxyde d'antimoine anhydre surpasse de $+9^{Cal},8$ celle de l'acide arsénieux; lequel surpasse lui-même de $+17^{Cal},2$ celle de l'oxyde de bismuth.

4. Parmi les *éléments tétravalents*, le chlorure de silicium et le chlorure stannique répondent à peu près au même dégagement de chaleur, lequel est presque double du nombre relatif au perchlorure de carbone.

Quant aux oxydes de ces éléments, on ne saurait comparer les oxydes stanneux et stannique, corps solides, à l'oxyde de carbone et à l'acide carbonique, corps gazeux; pas plus que le carbone, dans son état actuel polymérisé, aux autres éléments de ce groupe.

Signalons seulement la grande chaleur de formation de l'acide silicique, laquelle surpasse presque les autres, dans une proportion qui semble supérieure à toute compensation, attribuable à des changements d'ordre purement physique. L'acide borique seul lui est comparable, lorsqu'on en rapporte la formation au même poids d'oxygène, pour un atome; ce qui ferait O : $+91^{Cal}$, avec l'acide borique, et $+89,8$, avec l'acide silicique.

Mais il n'y a pas lieu de s'étendre davantage sur des composés aussi peu assimilables les uns aux autres.

§ 7. — Substitution entre métaux.

La substitution des métaux les uns aux autres peut être, en général, effectuée directement, surtout entre sels de protoxydes. Elle a lieu sous l'influence de l'échauffement, pour les corps anhydres, et elle se réalise à froid et immédiatement, dans les dis-

solutions : circonstance où la substitution est accompagnée par le développement d'un courant électrique.

Quant aux peroxydes et à leurs sels, ils tendent d'ordinaire à être ramenés à l'état de protoxyde, ou de protosels, par l'action d'un métal antagoniste; et l'action normale s'exerce ensuite sur ces protosels. Mais diverses réactions intermédiaires et secondaires peuvent alors survenir, réactions qu'il n'y a pas lieu d'examiner ici.

La chaleur mise en jeu d'après le calcul, dans cet ordre de substitutions, offre ordinairement le même signe pour l'état anhydre et pour l'état dissous, mais avec des valeurs numériques fort différentes dans les deux cas et assujetties à des relations inégales.

A l'*état anhydre,* on peut dire d'une manière générale que la substitution des métaux alcalins aux métaux proprement dits dégage de la chaleur. Cependant, dans chaque groupe particulier, il n'existe pas de relation générale entre les valeurs observables, ni même entre les signes des substitutions.

Ces valeurs sont si nombreuses et relatives à des conditions si variées qu'il nous a paru nécessaire de partager les données qui résultent des mesures thermiques en quatre groupes, pour plus de clarté, savoir :

I. Substitution entre les métaux alcalins;

II. Substitution entre le potassium et l'hydrogène;

III. Substitution entre le potassium et les métaux proprement dits, monovalents et bivalents;

IV. Substitution entre le potassium et les éléments trivalents et quadrivalents.

Ces distinctions sont nécessaires, à cause de la diversité des états qui répondent à ces quatre groupes :

Dans le premier, en effet, on peut rapporter les résultats aux oxydes dissous;

Dans le deuxième, il s'agit d'une substitution où intervient un élément gazeux;

Dans le troisième, on oppose un oxyde soluble, la potasse, à des oxydes insolubles;

Enfin, dans le quatrième groupe, on fait intervenir des éléments polyvalents, d'un caractère fort différent des précédents.

PREMIER GROUPE. — *Substitution entre les métaux alcalins.*

1. Soient d'abord les substitutions entre métaux alcalins :
Par exemple, la substitution du potassium, K^2, aux métaux suivants :

		Fluorures.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Cyanures.	Oxydes.	Sulfures.	Séléniures.
Na^2	État anhydre.	+ 14,8	+ 15,6	+ 19,0	+22,1	+14,2	− 2,7	+14,2	+19,6
	État dissous..	+ 8,8	+ 9,2	+ 9,2	+ 9,2	+ 9,4	+ 9,3	+ 9,2	+ 9,3
Am^2	État anhydre.	+ 60,2	+ 57,8	+ 58,4	+60,2	+54,8	»	»	»
(Az^2+H^8)	État dissous..	+ 56,0	+ 56,8	+ 56,8	+56,8	+57,8	+54,0	+55,8	»
Li^2	État anhydre.	»	+ 23,6	+ 30,8	+38,0	»	−43,0	»	− 3,4
	État dissous.	− 2,6	− 2,2	− 2,2	− 2,2	»	− 2,0	− 1,9	− 5,8
Ca	État anhydre.	+ 17,8	+ 41,5	+ 49,9	+53,1	»	−33,3	+12,7	+11,6
	État dissous..	»	+ 15,0	+ 15,0	+15,0	+15,2	+15,6	+16,4	»
Sr	État anhydre.	+ 10,4	+ 26,7	+ 33,1	»	»	−33,0	+ 4,2	+12,0
	État dissous..	»	+ 6,4	+ 6,6	+ 6,6	+ 6,6	+ 6,8	+ 6,8	»
Ba	État anhydre.	+140,7−X	+147,7−X	+152,2−X	»	144,4−X	98,2−X	134,4−X	143,1−X
	État dissous..	+137 −X	+137,8−X	+136,6−X	137,0−X	130,8−X	137,1−X	137,1−X	»
Mg	État anhydre.	+ 25,5	+ 60,2	+ 69,9	+76,4	»	−45,2	+24,1	»
	État dissous..	»	+ 15,3	+ 16,2	+16,6	»	+16,4 (hydrate précip.)	»	»

2. Voici quelles conséquences résultent de ces nombres pour l'*état anhydre :*

1° La substitution du potassium aux autres métaux alcalins et alcalino-terreux dégage toujours de la chaleur, quand elle a lieu vis-à-vis des éléments halogènes.

Vis-à-vis de l'oxygène, c'est le contraire; car, dans tous les cas mesurés, la réaction serait endothermique, le maximum existant pour le magnésium. En fait, la réaction chimique serait donc probablement renversée (en admettant que les valeurs actuelles conservent la même relation à température élevée).

Vis-à-vis du soufre et du sélénium, la substitution du potassium aux autres métaux est exothermique, sauf pour le lithium.

Précisons davantage. Les nombres qui répondent à la substitution du potassium au sodium, vis-à-vis des éléments négatifs, ont des valeurs voisines (sauf vis-à-vis de l'oxygène). Il en est de même pour la substitution du potassium aux éléments de l'ammonium.

Notons encore que, entre le potassium et le sodium, respectivement combinés aux éléments halogènes, les différences, en général, sont les plus faibles; ces mêmes différences ayant des valeurs bien plus fortes entre le potassium et les métaux alcalino-terreux, surtout pour le magnésium. Le déplacement des éléments de l'ammonium (sauf vis-à-vis du fluor) donne même lieu à un moindre dégagement de chaleur que celui du magnésium.

2° Le sodium, opposé aux autres métaux alcalins (sauf le potassium), donne lieu aux mêmes remarques générales; avec des valeurs de substitution thermiques moindres de 15^{Cal} à 20^{Cal} (sauf pour l'oxygène).

La substitution du sodium serait endothermique, comme celle du potassium, vis-à-vis de l'oxygène, si on la calcule pour le lithium et les métaux alcalino-terreux. Tout ceci montre la spécialité d'affinité des métaux dans leurs composés anhydres.

Vis-à-vis du soufre et du sélénium, il y aurait chaleur absorbée dans la substitution du sodium au lithium, au strontium, et même au calcium. Au contraire, il y aurait chaleur dégagée avec le magnésium.

3° Le *lithium* l'emporte, dans les diverses substitutions, sur le calcium et sur le strontium; sauf en ce qui touche l'union de l'oxygène avec le magnésium, qui fournit d'ailleurs des nombres presque identiques.

4° Pour le *baryum,* les calculs ne peuvent être faits, faute de

données absolues, la chaleur d'oxydation de ce métal étant inconnue.

5° Le *strontium* se substituerait au calcium et au magnésium avec dégagement de chaleur, dans les composés halogènes. Vis-à-vis de l'oxygène et du sélénium, le phénomène thermique serait insignifiant. Vis-à-vis du soufre, il serait renversé.

6° Enfin le *calcium*, substitué au magnésium dans les divers composés binaires, donnerait toujours lieu à un dégagement de chaleur, sauf une inversion vis-à-vis de l'oxygène.

3. Examinons maintenant l'*état dissous*. Nous retrouvons ici des modules à peu près constants de substitution; du moins toutes les fois que les composés ne sont pas décomposés immédiatement par l'eau, comme il arrive en fait pour le sulfure de magnésium.

Q étant la chaleur dégagée par l'union du potassium, K^2, avec un élément positif, formant un sel dissous, on aura sensiblement :

		Cal	
Avec le sodium..........	Q —	9,2	
» l'ammonium........	Q —	56,8	(de 54 à 57,8)
» le lithium..........	Q +	2,2	(sauf pour Se)
» le calcium.........	Q —	15,2	
» le strontium.......	Q —	6,6	
» le baryum.........	Q —	137,0	(sauf pour Cy)
» le magnésium......	Q —	16,0	

4. Ces modules de substitution s'appliquent approximativement aux oxysels solubles de ces différents métaux : sulfates, azotates, acétates, formiates, etc. Ils s'appliquent même à l'hydrate de magnésie précipité.

DEUXIÈME GROUPE. — *Substitution du potassium à l'hydrogène.*

1. La substitution de K^2 à H^2 doit être signalée ici, à cause de l'assimilation entre l'hydrogène et les métaux, c'est-à-dire entre les acides et les sels. Seulement les chiffres qui l'expriment ne sont pas comparables aux précédents, par cette double raison qu'un métal solide, tel que le potassium, se substitue à un élément gazeux, et que les composés hydrogénés anhydres sont gazeux, tan-

dis que les composés potassiques sont solides. Sous ces réserves, voici les chiffres observés :

	F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.
	Cal	Cal	Cal	Cal
État anhydre...	+159,2	+167,4	+164,0	+166,8
État dissous ...	+128,4	+123,6	+123,6	+123,6
	Cy^2.	O.	S.	Se.
État anhydre...	+120,4	+ 36,1	+ 98,7	+104,7
État dissous ...	+102,4	+ 96,2	+104,0	+103,7

2. A l'*état anhydre,* les nombres relatifs aux quatre hydracides proprement dits sont voisins; tandis que l'acide cyanhydrique demeure fort inférieur, et les éléments bivalents fournissent des valeurs inégales.

3. A l'*état dissous,* le chlore, le brome et l'iode répondent au module Q — 123,6; le fluor offre une valeur approchée (Q — 128,4); tandis que l'oxygène, le soufre, le sélénium et le cyanogène fournissent des valeurs voisines de 100. Nous observons donc ici une discordance considérable entre les composés de ce groupe d'éléments et celui des sels proprement dits, dérivés des éléments halogènes; discordance qui ne se présentait point dans l'étude thermique des composés des métaux alcalins.

Disons enfin, pour compléter la signification de ces rapprochements, que le module

$$Q^{Cal} - 123,6$$

s'applique en général aux acides dissous, c'est-à-dire à la substitution de K^2 à H^2 dans leurs sels de potasse dissous.

TROISIÈME GROUPE. — *Substitution du potassium aux métaux proprement dits bivalents et monovalents.*

1. Venons aux métaux proprement dits, qui se distinguent par l'insolubilité de leurs oxydes, opposée à la solubilité des oxydes alcalins, le magnésium formant transition.

Métalloïdes monovalents. — Soient d'abord les sels haloïdes, qui constituent un certain ensemble.



La substitution de K^2 dans les composés binaires que les autres métaux forment avec les éléments halogènes dégage :

		F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.	Cy^2.
Mn.......	État anhydre.	»	+ 98,8	»	»	»
	État dissous..	+ 73,5	+ 73,8	+ 73,8	+ 73,8	»
Fe....... (protosels)	État anhydre.	»	+129,2	»	»	»
	État solide...	+101,9	+102,3	+102,3	+102,3	»
Ni.......	État anhydre.	»	+136,7	»	»	»
	État dissous..	+106,8	+108,5	+108,5	+108,5	»
Co.......	État anhydre.	»	+134,7	»	»	»
	État dissous..	+108,2	+107,4	+107,4	+108,5	»
Zn.......	État anhydre.	»	+114,0	+115,2	+111,1	+ 87,3
	État dissous..	+ 89,0	+ 89,4	+ 89,4	+ 89,4	»
Cd.......	État anhydre.	»	+117,7	+114,7	+111,5	+ 94,6
	État dissous..	+105,5	+106,0	+104,7	+102,1	»
Cu.......	État anhydre.	»	+160,0	+158,5	»	»
	État dissous..	+139,4	+139,9	+139,9	»	»
Cu^2...... (protosels)	État anhydre.	»	+140,6	»	+126,6	»
Plomb....	État anhydre.	+128,5	+127,5	+124,5	+120,2	»
	État dissous..	»	+124,5	+124,9	»	»
Thallium..	État anhydre.	»	+114,2	+108,4	+100,0	»
	État dissous..	+125,0	+125,6	»	»	»
Mercure.. (persels).	État anhydre.	»	+158,1	+150,7	+185 (rouge) +138 (jaune)	+121,6
	État dissous..	»	+152	+143,7	»	+143,7
Mercure.. (protosels)	État anhydre.	»	+148,8	+142,1	+131,6	»
	État dissous..	»	»	»	»	»
Argent...	État anhydre.	+189,8	+153,4	+144,4	+143,2 à 132,0	+127,4
	État dissous..	+175,8	»	»	»	»
Palladium. (protosels)	État solide .. (précipité).	»	+170,7	+166,3	+145,1	»
Étain..... (protosels)	État anhydre.	»	+130,5	»	»	»
	État dissous..	»	+121,1	»	»	»

2. Rappelons que l'ordre de grandeur des quantités de chaleurs inscrites dans ces Tableaux, tant à l'état anhydre qu'à l'état dissous, indique, en général, l'ordre du déplacement des métaux les uns par les autres.

Cependant, pour l'*état dissous,* spécialement vis-à-vis de l'hydrogène, il convient de faire les prévisions de préférence d'après la

formation des hydrates non dissociés (voir *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 161 et suiv.); ce qui est plus rigoureux. Pour les métaux, quelques différences entre les deux procédés de calcul pourraient exister avec les solutions très concentrées; mais elles ne se manifestent pas avec les solutions étendues.

3. Dans l'*état anhydre*, nous ne possédons de données complètes que pour un certain nombre de métaux. Le groupe fer-nickel-cobalt fournit des valeurs voisines pour les chlorures, seuls étudiés.

Le zinc et le cadmium présentent un second groupe, où les chaleurs de substitution sont moindres que pour le précédent; mais à peu près les mêmes pour ces deux métaux (sauf vis-à-vis du cyanogène). En outre, ce qui est remarquable, elles sont les mêmes vis-à-vis des trois éléments halogènes.

Le plomb et le thallium représentent un autre groupe similaire; cependant les valeurs de substitution sont différentes pour ces deux métaux dans l'état anhydre. Avec le plomb, elles diffèrent seulement de 8^{Cal} entre les quatre éléments halogènes.

Les nombres relatifs au thallium sont à la fois plus faibles que pour le plomb et plus écartés.

De même le mercure et aussi l'argent, métaux pour lesquels il existe plusieurs états isomériques des sels halogènes, états qui semblent répondre jusqu'à un certain point aux changements de type chimique produits dans l'acte de la précipitation (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIX, p. 248 et 276).

4. A l'*état dissous*, on a sensiblement les modules de substitution suivants entre éléments négatifs monovalents. Ces modules sont relatifs à K^2, c'est-à-dire doubles des nombres équivalents, exprimés pour les chlorures par les modules A (p. 304).

		Cal	
Pour le	manganèse	Q — 73,8	
»	fer (protosels)	Q — 102,3	
»	nickel	Q — 108,5	
»	cobalt	Q — 108,0	
»	zinc	Q — 89,4	
»	cadmium	Q — 104	avec des variations marquées, de 102,1 à 106,0
»	cuivre (sels de bioxyde)	Q — 139,9	
»	plomb	Q — 124,5	
»	thallium	Q — 125	

Pour le mercure, il n'existe pas de module constant.

Ces modules s'appliquent en général aux oxysels solubles de ces différents métaux.

On remarquera les rapprochements des modules relatifs aux sels dissous, entre le nickel et le cobalt, et entre le plomb et le thallium; lesquels contrastent avec l'écart entre le zinc et le cadmium, métaux au contraire pareils dans leurs sels anhydres. C'est à peine si l'on peut dire qu'il existe un module approximatif pour le dernier métal, et il n'en existe pas pour le mercure.

5. Examinons maintenant les *métalloïdes bivalents*, dont les composés métalliques ne peuvent guère être assimilés à des sels.

Si l'on veut comparer les déplacements entre l'oxygène, le soufre et le sélénium, il convient d'observer que les chaleurs de formation des oxydes métalliques et celles des sulfures ne sont connues pour la plupart qu'à l'état solide et, en outre, à l'état de précipités renfermant de l'eau, d'ordinaire combinée. En raison de ces circonstances, on ne saurait établir entre ces composés et les sels haloïdes des comparaisons rigoureuses.

Cependant voici, à titre de renseignement, les chaleurs de substitution de ces composés, évaluées pour le potassium. On a calculé pour chaque métal (bivalent) deux nombres :

L'un (I), en supposant que la potasse qui en résulte est anhydre;

L'autre (II), en la supposant dissoute dans l'eau, afin de rechercher s'il existe quelque rapprochement avec les modules de substitution des sels dissous.

		O.	S.	Se.
Mn	I	+ 3,1	+ 57,9	+58,0
	II	+ 70,1	+ 67,9	+67,5
Fe	I	+ 29,3	+ 79,5	+63,3
	II	+ 96,3	+ 89,5	+72,7
Ni	I	+ 36,7	+ 84,0	+69,7
	II	+103,7	+ 94,0	+73,2
Co	I	+ 34,1	+ 81,6	+69,7
	II	+101,1	+ 91,6	+74,0
Zn	I	+ 13,4	+ 60,5	+50,0
	II	+ 81,7	+ 71,5	+57,6
Cd	I	+ 31,9	+ 69,1	+65,3
	II	+ 98,9	+ 79,1	+64,2
Cu	I	+ 58,5	+ 93,9	+62,6
	II	+127,5	+103,9	+70,6

		O.	S.	Se.
Cu^2	I	+ 55,4	+ 83,2	+71,6
	II	+121,4	+103,9	»
Sn	I	+ 27,6	»	»
	II	+ 98,5	»	»
Pb	I	+ 47,4	+ 83,2	+65,3
	II	+114,4	+ 90,2	+64,2
Tl^2	I	— 55,4	+ 81,8	+62,6
	II	+125,2	+ 91,8	+71,1
Hg	I	+ 76,7	+ 92,6	+73,3
	II	+143,7	+102,9	+81,6
Ag^2	I	+ 91,2	+100,5	+77,6
	II	+158,2	+110,5	+85,9

6. On remarquera d'abord un certain rapprochement entre le fer, le nickel, le cobalt et le cadmium, tant à l'état anhydre que dans les conditions de précipitation; ce rapprochement étant commun aux composés des trois éléments bivalents.

Le zinc, au contraire, s'écarte du cadmium, pour se rapprocher du manganèse : ce qui montre le caractère relatif des classifications des éléments.

Le cuivre, dans ses deux ordres de composés, le plomb et le thallium, fournissent des valeurs voisines, malgré la diversité des valences.

Celles-ci ne s'opposent pas non plus au rapprochement entre le mercure et l'argent. Mais, dans aucun cas, nous ne retrouvons de module de substitution constant.

7. Essayons cependant de mettre les modules relatifs aux sels solubles, en regard des chiffres qui concernent les oxydes insolubles : il y a là quelques comparaisons intéressantes.

L'oxyde de magnésium précipité donne lieu à la même valeur de substitution que les chlorure, bromure et iodure solubles.

Cette relation subsiste, avec une approximation moindre à la vérité, pour le manganèse (sels solubles : $73^{Cal},8$; oxyde précipité : 70,1; sulfure : 67,9).

Pour le fer, l'écart s'accroît un peu (sels solubles : $102^{Cal},3$; oxyde précipité : 96,3; sulfure : 89,5).

De même pour le nickel (sels solubles : $108^{Cal},5$; oxyde précipité : 103,7; sulfure : 94,0);

Pour le cobalt (sels solubles : $107^{Cal},4$; oxyde précipité : 101,1; sulfure : 91,6);

Et même pour le zinc (sels solubles : $89^{Cal},4$; oxyde précipité : 81,7);

Pour le cadmium (sels solubles : de 106^{Cal} à 108^{Cal}; oxyde précipité : 98,9). L'écart s'accuse bien davantage pour les sulfures de ces deux derniers métaux.

Il n'est pas encore très grand pour les oxydes. En effet, pour ce groupe de composés, on trouve avec :

le cuivre..........	sels solubles : $139^{Cal},9$;	oxyde précipité : 127,5
le plomb..........	sels solubles : 124,5;	oxyde précipité : 114,5
le thallium........	sels solubles : 125,6;	oxyde précipité : 125,2
le mercure........	sels solubles : 152 à 144;	oxyde précipité : 143,7
l'argent...........	sels solubles : 175;	oxyde précipité : 158

Quant à l'écart entre les oxydes et les sulfures, il augmente sans cesse dans la série.

8. La signification de ces nombres peut être développée de la manière suivante :

La constitution des oxydes dissous est comparable à celle des chlorures, bromures et autres sels, attendu qu'ils ont les mêmes modules de substitution. Lorsque l'oxyde est précipité à l'état d'hydrate, sa constitution demeure presque la même que dans l'état dissous, pour les oxydes de magnésium et de manganèse; ce que l'on pourrait traduire en supposant que la chaleur de dissolution (fictive ou réelle) d'un semblable oxyde est à peu près nulle.

Mais la constitution des oxydes précipités diffère un peu plus pour les métaux du groupe du fer, et l'écart augmente, à mesure que l'on arrive au cuivre, au plomb, et surtout à l'argent, dont l'oxyde ne forme pas même d'hydrate stable.

9. Toutefois, ici se présentent des phénomènes spéciaux aux précipités, à savoir leurs changements d'états successifs. Ces changements sont particulièrement sensibles dans le cas où les transformations sont lentes, comme il arrive pour les oxydes chromiques et ferriques; mais ils existent également pour la plupart des oxydes. Au moment même de leur précipitation, ces oxydes sont encore très voisins de la constitution des sels dissous; puis ils éprouvent des condensations successives, accompagnées de perte d'énergie, qui les écartent de plus en plus de leur constitution ini-

tiale; en même temps qu'elles accroissent l'écart thermique par rapport aux modules de substitution.

Cet écart s'effacerait probablement, si l'on pouvait saisir l'oxyde dans son état initial de précipitation. J'ai développé ailleurs ce point de vue et je l'ai étendu à d'autres précipités, tels que l'iodure d'argent, lequel semble voisin, dans les premiers instants, de la constitution des iodures alcalins; mais il dégage successivement des quantités de chaleur notables, en s'en éloignant de plus en plus ([1]). En même temps, il acquiert la chaleur de formation et la constitution propres de l'iodure cristallisé.

Les modifications des corps insolubles, qui passent de l'état amorphe à l'état cristallisé, représentent un phénomène plus général encore, traduit par des variations thermiques, lesquelles montrent aussi comment la constitution des corps à l'état amorphe demeure, jusqu'à un certain point, voisine de leur constitution à l'état dissous.

10. Il n'est pas jusqu'à l'état des sels dissous, qui n'offre lui-même des variations sensibles dans les divers groupes; variations particulièrement étendues avec certains métaux, tels que le cadmium et surtout le mercure, pour lequel il n'existe plus à proprement parler de module de substitution constant. On sait que, pour le mercure également, il y a renversement dans l'ordre des déplacements pour certaines séries, notamment pour les cyanures : l'oxyde de mercure et l'oxyde de fer déplaçant l'oxyde de potassium, en fait, comme d'après les valeurs thermiques. Ces réactions inverses se traduisent, je le répète, par le renversement de signe des chaleurs de substitution. Dans les cas mêmes où cette double inversion n'a pas encore lieu, les causes qui la produisent ont déjà pour effet de diminuer l'écart normal de ces chaleurs de substitution, tel qu'il devrait exister; à partir des chlorures notamment.

Ainsi se produit, par exemple, le rapprochement entre la chaleur de substitution de l'iodure de calcium dissous ($+102^{Cal}$) et celle de l'oxyde précipité ($+99$). De même pour les composés du mercure, l'écart des valeurs de substitution varie, entre le chlorure et le bromure dissous, de 152 à 143,7; cette dernière valeur étant la même que pour l'oxyde précipité.

De là résulte une remarque nouvelle. Ici, en effet, la variation

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIX, p. 276.

dans la constitution des corps, au lieu de se traduire par les états successifs d'un même précipité, se manifeste déjà dans l'étude des divers sels dissous d'un même métal. Ce sont là des comparaisons et des rapprochements très significatifs.

Quatrième groupe. — *Substitutions entre le potassium et les éléments trivalents et quadrivalents.*

1. Il convient maintenant d'envisager les substitutions dans un dernier groupe de composés, celui des éléments trivalents et quadrivalents. Pour donner à cet ordre de comparaison un caractère plus complet, j'ai inscrit dans le Tableau qui suit, à la suite des métaux trivalents normaux, tels que l'aluminium et le fer (composés ferriques), l'antimoine, le bismuth, l'arsenic et même le bore.

J'examinerai ensuite les éléments quadrivalents (étain, silicium, carbone) : c'est-à-dire que je passerai des combinaisons salines ou basiques aux combinaisons douées d'un caractère acide. On suivra mieux ainsi l'ensemble des rapprochements, ainsi que les conditions thermiques, en vertu desquelles les métaux alcalins déplacent tous les autres éléments dans leurs combinaisons.

2. *Éléments trivalents.* — La substitution de $\frac{1}{3}K^6$ à M^2 dans les sesquioxydes et leurs dérivés dégagerait :

		F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.	O.	S.
Al^2..	État solide....	»	+103,5	+109,9	+113,5	— 34,8(¹)	»
	État dissous...	»	+ 43,7	+ 43,6	+ 43,8	+ 34,2(¹)	»
Fe^2.	État anhydre..	»	+147,3	»	»	+ 33,8(²)	»
	État dissous...	+117,3	+117,2	+117,2	+117,2	+100,8(²)	»
Sb^2.	État anhydre..	+142,2	+151,2	+150,2	+141,2	+ 42,8	+ 92,0
Bi^2..	État anhydre..	»	+151,0	»	»	+ 51,8	»
Az^2..	État anhydre..	»	+163,9	+161,0	+151,4	+ 46,1	»
	État dissous...	»	»	»	»	+115,6	»
B^2..	État anhydre..	+ 79,7 (gaz)	+149,2	+162,4	»	+ 7,3	+90,9
	État dissous...	»	»	»	»	+ 68,7	»

3. *Éléments quadrivalents.* — Joignons à cette liste les données

---

(¹) Al^2O^3 précipitée.
(²) F^2O^3 *idem.*

relatives aux éléments quadrivalents; toujours pour les substitutions de K^2 rapportées à F^2, Cl^2, ..., O, S :

		F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.	O.	S.
½ Sn.	État anhydre..	»	+146,5	»	»	+ 27,6	»
	État dissous...	»	+123,3	+123,5	»	+ 98,5 (précip.)	»
½ Si.	État anhydre...	+116,4 (gaz)	+147,4	+155,7	+157,1	+ 38,3 (précip.)	+ 98,3
½ C..	État anhydre..	»	+173,6	»	»	+ 41,0 (gaz)	+113,0
	État dissous...	»	»	»	»	+115,2	»

4. On voit par ces nombres que, dans l'*état anhydre,* les chaleurs de substitution sont voisines pour les divers éléments halogènes unis, soit à l'aluminium, soit au fer, soit à l'antimoine ou à l'arsenic; et même pour le chlore, le brome et l'iode, unis au silicium.

Les écarts sont au contraire considérables pour les oxydes : circonstance conforme aux inductions qui nous ont conduit à prévoir et à réaliser par expérience les réactions directes de déplacement des éléments halogènes par l'oxygène dans cet ordre de composés (*Ann. de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XV, p. 200, 201, 215, etc.).

5. On remarquera encore l'existence de modules de substitution à peu près fixes pour les sels haloïdes dissous (et pour les oxysels). Soit :

	Cal
Pour l'aluminium......................	Q — 43,7
» le fer (sels ferriques).............	Q — 117,2
» l'étain (sels stanniques)...........	Q — 123,5

Mais cette conclusion est subordonnée au degré de dilution des solutions salines; la chaleur de formation des sels ferriques et autres formés par des acides faibles, tels que l'acide acétique, variant notablement avec la dilution.

Il y aurait encore beaucoup d'autres inductions et prévisions à tirer de ces Tableaux; mais je ne veux pas entrer dans des développements trop particuliers. Il suffira d'avoir montré toute l'étendue des questions soulevées par la Thermochimie, dans l'étude du problème général des substitutions.

CHAPITRE IX.

SUR LA FORMATION DES SELS.

§ 1. — Notions générales.

1. Définissons d'abord la formation des sels à un point de vue général, avant de l'envisager sous le rapport thermochimique.

Un sel est un composé formé par l'union d'un acide et d'une base et susceptible de double décomposition immédiate, c'est-à-dire du déplacement immédiat de l'acide par un autre acide, et de la base par une autre base, avec formation d'un nouveau composé du même ordre. Quand les sels sont solubles dans l'eau, ils jouissent de la conductibilité électrolytique, avec séparation de leurs composants en ions.

2. *Sels binaires.* — Les types salins les plus simples sont les *sels binaires,* sels formés par l'union d'un hydracide et d'un hydroxyde métallique (base), tels que les chlorures

$$HCl + KOH = KCl + H^2O.$$

Ces sels sont dits *binaires,* c'est-à-dire résultant de l'union de deux éléments; leur formation consiste dans une double décomposition, étant accompagnée par celle de l'eau.

Si l'*acide* et la *base* sont tous deux *monovalents,* leur union s'opère à poids moléculaires et à équivalents égaux; on obtient ainsi un *sel neutre.* La chaleur dégagée par sa formation est dite *chaleur de neutralisation.*

Si la *base* est *bivalente,* comme il arrive pour la plupart des oxydes terreux et métalliques, elle sera envisagée comme formée également, en fait ou en théorie, par un hydroxyde : ce dernier résultant de l'union d'un oxyde anhydre avec 1 molécule d'eau. Dans ce cas, le sel neutre résulte de l'union de 2 équivalents d'acide avec 1 molécule de base, cette dernière représentant 2 équivalents.

On pourra d'ailleurs envisager le sel comme dérivé, soit de l'hy-

droxyde lui-même, ce qui donne la formule suivante du sel neutre, symétrique avec la formule d'un sel formé par un métal monovalent

$$2HCl + CaO.H^2O = CaCl^2 + 2H^2O;$$

soit de la *base anhydre*

$$2HCl + CaO = CaCl^2 + H^2O.$$

Dans tous les cas, la molécule du sel, $CaCl^2$, représente 2 équivalents. C'est à la formation accomplie au moyen de l'hydroxyde que s'applique la chaleur de neutralisation.

Il peut, dans ces cas, exister des sels basiques, formés par l'union d'un seul équivalent d'acide avec une molécule de base.

Si l'on fait intervenir la base anhydre, il faut ajouter sa chaleur propre d'hydratation. L'intervention de la base anhydre, c'est-à-dire de l'oxyde, peut également être envisagée dans le cas du sel d'un métal monovalent; mais alors la molécule de l'oxyde ne répond plus à celle de l'hydroxyde, c'est-à-dire qu'elle renferme un poids de métal double, K^2O, répondant à $2KOH$, par exemple. Il peut arriver, d'ailleurs, que l'hydroxyde n'existe pas, la base anhydre étant seule connue, comme pour l'oxyde d'argent, Ag^2O, au lieu d'un hydroxyde $AgOH$ inconnu, ce qui fournit une équation anormale

$$2HCl + Ag^2O = 2AgCl + H^2O.$$

Ce cas n'est pas comparable strictement au cas normal; car la chaleur d'hydratation de l'oxyde n'intervient pas dans le calcul de la chaleur de neutralisation. Pour plus de simplicité, dans les comparaisons thermochimiques, nous rapporterons toutes les formations salines des sels binaires, soit à une double molécule d'acide chlorhydrique, soit à un poids équivalent; ce qui répond, dans le cas des bases bivalentes, à une demi-molécule.

Des considérations analogues s'appliquent aux *bases trivalentes*, avec cette complication que la molécule d'une base trivalente hydratée exige, pour être neutralisée, 3 équivalents d'acide monovalent, et celle d'une semblable base anhydre, 6 équivalents, etc.

3. Les *sels ternaires* sont formés par l'union d'un oxacide hydrogéné et d'un hydroxyde métallique : tels sont les azotates

$$AzO^3H + KOH = AzO^3K + H^2O.$$

Cette formation consiste pareillement dans une double décompo-

sition avec formation d'eau, le type du sel répondant à celui de l'acide.

Si l'acide et la base sont tous deux *monovalents*, le sel neutre est formé à la fois à poids moléculaire et à équivalents égaux.

La chaleur de neutralisation est aussi définie, si l'oxacide est monovalent et la base bivalente (oxydes métalliques). En effet, le sel neutre résulte, comme plus haut, de l'union de 2 équivalents d'acide avec 1 molécule (2 équivalents) de base hydratée, ou anhydre

$$2AzO^3H + CaO.\,H^2O = Az^2O^6Ca + 2H^2O,$$
$$2AzO^3H + CaO = Az^2O^6Ca + H^2O.$$

Il existe un grand nombre d'oxacides *bivalents*. Dans ce cas, le *sel neutre* résulte : soit de l'union de 1 molécule d'acide avec 2 molécules ou équivalents d'hydroxyde monovalent; soit de l'union de 1 molécule (2 équivalents) d'hydroxyde bivalent, toujours avec séparation de 2 molécules d'eau. Tels sont les sulfates

$$SO^4H^2 + 2KOH = SO^4K^2 + 2H^2O,$$
$$SO^4H^2 + CaO.H^2O = SO^4Ca + 2H^2O.$$

La chaleur de neutralisation de cet ordre d'acides est ainsi définie.

Mais dans leur étude on rencontre en outre des *sels acides*, formés par l'union de 1 molécule d'acide bivalent avec 1 équivalent de base monovalente

$$SO^4H^2 + KOH = SO^4KH + H^2O.$$

La définition de la chaleur de formation des sels devient alors plus compliquée; car on doit distinguer les sels neutres et les sels acides. On doit encore distinguer, dans la formation des sels acides aussi bien que dans celle des sels neutres, les bases hydroxydées et les bases anhydres, la chaleur d'hydratation de ces dernières étant comptée à part.

Ce n'est pas tout : les oxacides comportent un ordre de considérations parallèles, relatives à leurs *anhydrides*. Pour le bien faire entendre, envisageons d'abord les acides *bivalents*. Leurs anhydrides dérivent de 1 molécule unique, telle que SO^3, répondant à SO^4H^2, c'est-à-dire contenant dans la molécule le même poids de l'élément générateur associé à l'oxygène. L'union de l'anhydride avec les hydroxydes, pour former des sels neutres, répond aux mêmes proportions d'hydroxydes; sauf cette différence qu'il s'éli-

mine une seule molécule d'eau

$$SO^3 + 2KOH = SO^4K^2 + H^2O;$$

tandis que l'union avec les oxydes anhydres résulte de l'addition pure et simple des composants, sans élimination d'eau

$$SO^3 + K^2O = SO^4K^2, \qquad SO^3 + CaO = SO^4Ca.$$

Le dernier cas était envisagé comme typique par l'ancienne théorie des sels. Il est clair que, dans les réactions de ce genre, la chaleur de neutralisation normale est accrue des chaleurs d'hydratation. Observons d'ailleurs que certains acides bivalents, tels que les acides sulfureux, SO^2, et carbonique, CO^2, ne sont connus qu'à l'état anhydre : leur chaleur de neutralisation, dès lors, n'est pas strictement comparable à celle des oxacides hydratés.

Enfin la formation des sels acides, au moyen des anhydrides d'oxacides bivalents et des oxybases, ne se présente avec un caractère normal que si les oxybases sont à l'état d'hydroxydes, auquel cas elle résulte d'une simple addition

$$SO^3 + KOH = SO^4KH.$$

Il y a même lieu d'envisager ici à part l'union d'une molécule d'oxybase anhydre avec deux molécules d'oxacide anhydre; ce qui produit des séries salines particulières : pyrosulfates, pyrosulfites, etc.,

$$S^2O^6.K^2O, \quad S^2O^4.K^2O.$$

Envisageons maintenant les *oxacides monovalents* sous le rapport de leurs anhydrides. On sait que, dans le cas normal, 1 molécule d'anhydride unie à 1 molécule d'eau constitue 2 molécules d'acide

$$Az^2O^5 + H^2O = 2AzO^3H.$$

Ce cas est similaire, ou plutôt parallèle, à la formation des oxydes anhydres des hydroxydes monovalents. De même, on doit envisager ici les sels correspondants comme constitués, soit par deux molécules de base, engendrant deux molécules de sel, si l'hydroxyde est monovalent; soit par une seule molécule de base, engendrant une seule molécule de sels si l'hydroxyde est bivalent

$$Az^2O^5 + 2KOH = 2AzO^3K + H^2O,$$
$$Az^2O^5 + CaO.H^2O = Az^2O^6Ca + H^2O.$$

Avec les oxydes anhydres, le sel sera formé par addition et constitué soit par deux molécules, soit par une seule, suivant le caractère de l'oxyde,

$$Az^2O^5 + K^2O = 2Az\ O^3K,$$
$$Az^2O^5 + CaO = Az^2O^6Ca.$$

Pour être rapportées aux anhydrides, les chaleurs trouvées dans la neutralisation normale des oxacides correspondants devront être accrues des chaleurs d'hydratation des acides et des oxydes entrés en combinaison.

Il existe, en Chimie organique, une seconde catégorie d'anhydrides répondant aux acides monobasiques, et tels que leur hydratation produise une seule molécule d'acide. C'est le cas de l'oxyde de carbone, CO, vis-à-vis de l'acide formique

$$CO + H^2O = CH^2O^2;$$

celui du lactide, $C^3H^4O^2$, vis-à-vis de l'acide lactique, $C^3H^6O^3$, et celui des lactones, composés analogues. A la vérité, dans ce dernier cas, il s'agit d'acides à fonction mixte. Quoi qu'il en soit, la combinaison de semblables anhydrides avec les bases développe évidemment la somme de deux quantités de chaleur : savoir la chaleur d'hydratation ajoutée à la chaleur de neutralisation.

Les mêmes considérations s'appliquent aux *oxacides tribasiques :* une molécule de ces acides exigeant, pour être neutralisée, 3 équivalents de base, c'est-à-dire 3 molécules d'une base monovalente. Si la base est bivalente, il faudra envisager 2 molécules d'acide tribasique pour 3 molécules (6 équivalents) de base. Dans tous les cas, il conviendra de tenir compte de l'existence de *trois séries de sels* normaux, monobasiques, bibasiques et tribasiques, et d'en étudier séparément les caractéristiques thermochimiques.

Les anhydrides des acides tribasiques donneront lieu également à des considérations spéciales, en raison de leur chaleur propre d'hydratation. Ainsi avec l'acide phosphorique, PO^4H^3, nous devrons envisager à part :

1° L'anhydride renfermant le même nombre d'atomes de phosphore, et désigné sous le nom d'*acide métaphosphorique,* PO^3H^2;

2° L'anhydride complet dérivé de 2 molécules d'acide phosphorique, P^2O^5;

Et 3° l'anhydride intermédiaire, dérivé également de 2 molécules, c'est-à-dire l'acide pyrophosphorique, $P^2O^7H^2$.

Chacun des acides méta et pyrophosphorique peut à la fois régé-

nérer des phosphates normaux et produire une série spéciale de sels, les métaphosphates et les pyrophosphates; chacun d'eux aura dès lors une définition thermochimique spéciale.

4. *Sels ammoniacaux et congénères.* — Jusqu'ici nous avons envisagé seulement les bases qui renferment de l'oxygène, c'est-à-dire les oxydes et hydroxydes métalliques. Mais les acides peuvent aussi se combiner et former des sels neutres avec des bases exemptes d'oxygène, telles que l'ammoniaque, ou les alcalis hydrocarbonés. Ces sels sont formés par l'union intégrale de l'ammoniaque, soit avec les hydracides

$$HCl + AzH^3 = HCl\,AzH^3,$$

soit avec les oxacides normaux

$$AzO^3H + AzH^3 = AzO^3H.\,AzH^3.$$

Les acides monovalents s'unissent à équivalents égaux avec l'ammoniaque, pour former des sels neutres; tandis que les acides bivalents s'unissent tantôt avec 2 équivalents d'ammoniaque, en formant des sels neutres, tantôt avec un seul équivalent, en formant des sels acides

$$SO^4H^2.2AzH^3 \quad \text{et} \quad SO^4H^2.AzH^3.$$

On sait que ces types sont assimilables aux sels métalliques, pourvu que l'on regarde l'ammonium, AzH^4, comme équivalent à un métal monovalent, K. Les chaleurs de neutralisation sont dès lors définies de la même manière.

5. Au contraire, les anhydrides acides, en se combinant à l'ammoniaque, forment des composés d'un ordre différent des sels: les *amides* et *acides amidés,* les *imides* et les *nitriles;* ces composés étant engendrés avec une séparation d'eau, dont l'oxygène est emprunté à l'anhydride. L'étude de la formation thermique de cet ordre de composés est réservée au Livre de la Chimie organique. C'est là également que nous étudierons les acides doués de *fonctions mixtes,* lesquelles confèrent aux corps polyvalents des caractères spéciaux, suivant que leurs composés salins résultent de la répétition d'une même fonction, ou de la juxtaposition de plusieurs fonctions différentes.

Ces considérations, d'ailleurs, interviennent déjà en Chimie générale dans l'étude thermique de la formation des sels acides,

des sels basiques et des sels doubles : il suffit, en ce moment, d'en signaler l'existence.

6. *Acides et bases forts et faibles.* — Les observations thermiques présentent une importance spéciale, lorsqu'il s'agit de comparer les différents sels et de définir les acides forts par rapport aux acides faibles, les bases fortes par rapport aux bases faibles; c'est-à-dire qu'elles permettent de préciser une notion demeurée auparavant obscure et indécise. La stabilité relative des combinaisons salines, en présence de l'eau, peut être ainsi définie. La comparaison des sels proprement dits avec les groupes congénères, tels que les alcoolates, les phénates, etc., tire une vive lumière de la Thermochimie. Nous montrerons en particulier comment celle-ci rend compte des phénomènes divers observés avec les matières colorantes employées comme indicatrices dans les analyses volumétriques. Enfin, la Thermochimie intervient pour définir les substitutions et les équilibres entre les acides et les bases et, par là même, l'état des sels au sein des dissolutions.

Tels sont les problèmes principaux soulevés par l'étude thermochimique des sels. Je vais maintenant exposer les principes et les règles expérimentales qui dirigent cette étude.

§ 2. — Chaleur de formation des sels sous différents états.

La chaleur dégagée dans la formation d'un sel, soit neutre, soit acide, soit basique, peut être rapportée aux différents états des deux composants, acide et base, et des deux composés, sel et eau. Mais il n'existe que deux systèmes pour lesquels il soit possible d'évaluer cette quantité sous des états identiques pour tous les corps envisagés, à savoir : l'*état dissous* et l'*état solide;* j'en ai fait le calcul dans mes Tableaux. Le dernier état est même le plus général, attendu qu'il comprend les sels des acides et des oxydes insolubles et les sels insolubles eux-mêmes.

En particulier, dans la réaction des *acides* et des *bases dissous,* un certain nombre de sels prennent naissance à l'état de précipités : j'ai cru utile de donner, pour tous les sels solubles, dans une colonne des Tableaux, le calcul de leur formation à l'état solide. Ce troisième mode de comparaison est mixte en quelque sorte; il soulève d'ailleurs certaines objections, qui seront signalées tout à l'heure, en raison des états multiples, amorphes ou cristallisés, que

présentent certains sels solides, et de l'existence de divers colloïdes et hydrates parmi les précipités.

Observons ici que si l'on veut envisager les composants des sels comme séparés du dissolvant, il n'est pas toujours possible de les rapporter à l'état solide; certains affectant seulement l'état liquide ou l'état gazeux, dans les conditions actuelles des réactions. Cependant on peut encore, même dans ces circonstances, réaliser des conditions comparables, quoique d'une façon moins complète, en envisageant un même état pour l'une des deux molécules composantes et pour une molécule correspondante choisie parmi les deux composés. On peut, par exemple, regarder l'acide composant comme gazeux (soit HCl ou $C^2H^4O^2$), et l'eau (H^2O), qui résulte de la réaction, comme gazeuse simultanément; la base et le sel demeurant solide :

$$HCl \text{ gaz} + KOH \text{ solide} = KCl \text{ solide} + H^2O \text{ gaz},$$
$$C^2H^4O^2 \text{ gaz} + KOH \text{ solide} = C^2H^3KO^2 \text{ solide} + H^2O \text{ gaz}.$$

On peut encore regarder l'acide et l'eau comme tous deux liquides (l'eau étant envisagée comme séparée du sel)

$$AzO^3H \text{ liquide} + KOH \text{ solide} = AzO^3K \text{ solide} + H^2O \text{ liquide}.$$

De là un quatrième et un cinquième modes de comparaison, moins généraux que les précédents, mais qu'il peut être utile de connaître dans certains cas : aussi les ai-je donnés dans des colonnes spéciales des Tableaux.

Pour les sels ammoniacaux solides, on les rend comparables entre eux en admettant l'ammoniaque gazeuse, dans les calculs. L'acide, d'ailleurs, pourra être regardé comme gazeux

$$HCl \text{ gaz} + AzH^3 \text{ gaz} = HCl.\, AzH^3 \text{ solide},$$

ou bien comme solide

$$C^2H^4O^2 \text{ solide} + AzH^3 \text{ gaz} = C^2H^4O^2.\, AzH^3 \text{ solide}.$$

Ces deux modes de comparaison seront présentés dans des Tableaux spéciaux.

Enfin, on examinera, dans d'autres Tableaux, la formation des oxydes anhydres, depuis les anhydrides gazeux, liquides ou solides, et les bases anhydres, d'abord dans le cas des sels neutres.

Avec les acides bivalents :

$$\begin{cases} CO^2 + BaO = CO^3Ba, \\ CO^2 + K^2O = CO^3K^2; \end{cases}$$

$$\begin{cases} SO^3 + BaO = SO^4Ba, \\ SO^3 + K^2O = SO^4K^2 \end{cases}$$

(SO^3 étant solide ou gazeux),

et avec les acides monovalents :

$$\begin{cases} Az^2O^5 + K^2O = 2AzO^3K, \\ Az^2O^5 + CaO = Az^2O^6Ca \end{cases}$$

(Az^2O^5 étant solide ou gazeux).

Depuis les hydroxydes, on aura à examiner des sels acides

$$SO^3 + KHO = SO^4KH,$$
$$CO^2 + KHO = CO^3KH.$$

Tels sont les Tableaux qui figurent à la suite de cet Ouvrage et dont les résultats vont être discutés.

§ 3. — Formation des sels dans l'état dissous. Acides et bases normaux.

1. La formation thermique des sels dans l'état dissous a été examinée d'abord par Hess, Andrews, Graham, Favre et Silbermann, qui ont établi les relations les plus caractéristiques (p. 289); elle a été depuis l'objet d'une étude d'ensemble et systématique très remarquable, exposée dans le premier Volume des *Thermochemische Untersuchungen* de M. Thomsen. J'ai établi moi-même le rôle des sels acides dans les dissolutions, rôle jusque-là méconnu. J'ai défini la caractéristique thermique des acides faibles et des bases faibles, ainsi que celle des acides à fonction complexe en Chimie organique et minérale. Je vais résumer ici l'ensemble de ces résultats.

On désigne ordinairement sous le nom de *chaleur de neutralisation* la chaleur dégagée lorsqu'un acide, dissous dans une grande quantité d'eau, se combine avec une base également dissoute pour former un sel soluble, vers la température de 15°. La dilution la plus communément employée est celle de 100 molécules d'eau pour 1 équivalent d'acide (supposé monovalent) et d'une base mo-

novalente

$$(HCl + 100 H^2O) + (KOH + 100 H^2O) = (KCl + 201 H^2O).$$

Dans la pratique, il est préférable de rapporter les réactions aux volumes, c'est-à-dire de prendre l'acide et la base dissous dans une proportion d'eau telle qu'un équivalent occupe exactement deux litres, ce qui représente environ

$$HCl\ (\tfrac{1}{2}) = HCl + 110 H^2O,$$
$$KOH (\tfrac{1}{2}) = KOH + 110 H^2O.$$

La chaleur dégagée, telle qu'on l'observe, est la même que pour $100 H^2O$ et la marche des expériences est rendue beaucoup plus facile et plus prompte par cette manière d'opérer. Dans cette circonstance, le sel produit, KCl, demeure dissous sensiblement dans 4^{lit}; cependant, il y a un léger changement de volume.

Si l'acide, la base ou le sel ne sont pas solubles dans cette quantité d'eau, on opère en présence de la quantité d'eau convenable, en la définissant au besoin. De même, si la température s'écarte notablement de 15° (*Sur l'influence de la dilution et de la température,* voir *Essai de Méc. chim.,* t. I, p. 55, 122 et suiv.).

Les chaleurs de formation données ici se rapportent à des dissolutions étendues, renfermant pour la plupart 200 à 400 H^2O, pour 1 équivalent du sel dissous.

Ces nombres étant connus, on en déduira la chaleur de formation des sels, dans un état de concentration donnée; pourvu que l'on connaisse les chaleurs de dilution de l'acide, de la base et du sel, depuis cette concentration jusqu'à celle qui répond aux Tableaux (voir *Essai de Méc. chim.,* t. I, p. 55). En effet, N et N' étant les chaleurs de formation du sel dans les deux états de concentration, Δ, δ, δ' les chaleurs de dilution respectives du sel, de l'acide et de la base, on a la relation

$$N' - N = \Delta - (\delta + \delta').$$

Les trois quantités Δ, δ, δ' deviennent en général très petites et négligeables, à partir de la dilution envisagée dans les Tableaux; il en est ainsi, du moins, pour les acides forts et les bases fortes, qui forment des sels stables en présence de l'eau.

Quant aux concentrations plus grandes, on en fera le calcul à l'aide des Tableaux qui renferment les chaleurs d'hydratation et de dilution des acides et des bases (δ et δ'), lesquels doivent être

complétés par des données individuelles, relatives à la chaleur de dilution de chaque sel [1].

Opérons-nous avec un acide ou une base bivalents, la molécule de chacun d'eux devra être dissoute, soit dans une proportion d'eau double

$$SO^4H^2 + 200 H^2O; \qquad CaO, H^2O + 200 H^2O;$$

soit dans une dose d'eau telle que le volume soit doublé, la molécule occupant 4^{lit},

$$SO^4H^2 (\tfrac{1}{4}); \qquad CaO, H^2O (\tfrac{1}{4}).$$

De même, pour les acides trivalents, 1 équivalent répondant, dans tous les cas, à 2^{lit} de liqueur. C'est ainsi qu'ont été construits les Tableaux relatifs à la formation des sels et spécialement leur troisième colonne.

2. Les définitions générales qui précèdent ne sont plus applicables, en principe, dans le cas des corps insolubles; ni même, en pratique, dans le cas des corps très peu solubles, et réagissant à des dilutions telles que les quantités de chaleur ne puissent être mesurées avec une précision suffisante. Cependant on a étendu la notion de la chaleur de neutralisation aux oxydes métalliques insolubles, formant avec des acides solubles des sels également solubles. Mais il convient alors de distinguer les hydroxydes des oxydes anhydres et de tenir compte des états multiples des uns et des autres (p. 296, 332). Il convient aussi de rechercher si les acides dissous sont des oxacides normaux, ou des anhydrides, tels que CO^2, SO^2, etc. Quant aux acides tout à fait insolubles, leur comparaison avec les oxydes dissous n'est pas possible avec rigueur.

3. La formation des sels insolubles n'est pas non plus comparable avec celle des sels solubles; quoique l'on ait prétendu quelquefois calculer leur chaleur de dissolution (fictive), en en comparant la formation avec celle des sels solubles analogues. Mais la multiplicité des états successifs que présentent les corps inso-

(1) Les chaleurs de dilution des sels, tels que les chlorures, bromures, iodures, azotates, sulfates et acétates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, etc., ont été étudiées par Graham, Rudberg, Person, Favre, Thomsen, Berthelot, Pfaundler; mais ces données, qui changent de grandeur et de signe suivant la température et les proportions relatives, offrent un caractère trop spécial pour être reproduites ici.



lubles (p. 296, 297) rend incertaine et équivoque toute évaluation de cette espèce.

Toutefois, pour tenir compte autant que possible de la formation des sels insolubles et permettre des comparaisons plus étendues, j'ai cru utile de présenter dans mes Tableaux une colonne spéciale, où les sels sont ramenés par le calcul à l'état solide : ce qui se fait en ajoutant à la chaleur de neutralisation relative à l'état dissous la chaleur de dissolution du sel (pris en signe conraire). Ces comparaisons fournissent, en effet, des résultats intéressants.

4. Il ne faudrait pas, cependant, en exagérer l'importance. En effet, les sels précipités sont souvent des hydrates définis, c'est-à-dire que leur chaleur de formation comprend en plus la chaleur de combinaison du sel anhydre avec un certain nombre de molécules d'eau. Elle n'est donc pas toujours comparable avec la formation du sel soluble ramené par le calcul à l'état anhydre. Celle-ci, elle-même, ne répond pas exactement à l'état du sel dissous. En effet, ce dernier existe dans la liqueur, ou, plus exactement, il peut en être séparé par évaporation effectuée à la température ordinaire, tantôt à l'état anhydre, tantôt à l'état d'hydrates. Ces hydrates sont eux-mêmes tantôt dissociables, c'est-à-dire présentent une tension de vapeur sensible à froid, tantôt stables à froid. Les conditions d'équilibre des corps dissous sont évidemment dissemblables pour ces différents cas et demandent une discussion spéciale (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 161).

En particulier, les hydrates salins, qui ne possèdent pas de tension de vapeur appréciable dans l'état cristallisé, à la température ordinaire, peuvent être envisagés comme préexistant dans leurs dissolutions ; et leur chaleur de formation propre intervient dans les déplacements réciproques des acides et des bases (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 174 et suiv.).

5. Examinons maintenant les résultats thermochimiques relatifs à la valence des acides et des bases solubles. Soit un acide monovalent, tel que l'acide chlorhydrique étendu, mis en présence d'une base monovalente, telle que la potasse ; le poids moléculaire et l'équivalent de l'acide et de la base étant connus, nous ferons réagir leurs dissolutions à volumes égaux :

$$HCl\left(\tfrac{1}{2}\right) + KOH\left(\tfrac{1}{2}\right) = KCl \text{ dissous} + H^2O, \text{ dégage} \ldots\ldots \quad +13^{Cal},7$$

On obtient le même nombre sensiblement si l'on fait réagir, soit un excès d'acide

$$2\,HCl\,(\tfrac{1}{2}) + KOH\,(\tfrac{1}{2}),$$

soit un excès de base

$$HCl\,(\tfrac{1}{2}) + 2\,KOH\,(\tfrac{1}{2}),$$

soit enfin un excès de KCl neutre, préalablement dissous; et ce nombre demeure le même sensiblement, si l'on opère en présence d'un volume d'eau double ou quadruple. La dilution ultérieure de la solution de chlorure de potassium, KCl $(\tfrac{1}{4})$, ne donne lieu qu'à des effets thermiques très faibles.

Remarquons que, si l'on emploie une proportion d'alcali moindre que celle qui serait nécessaire pour neutraliser l'acide, la chaleur dégagée sera proportionnelle au poids de l'alcali employé.

Au contraire, si l'on emploie une proportion d'acide inférieure à celle qui serait nécessaire pour neutraliser la base, la chaleur dégagée sera proportionnelle au poids de l'acide. Ces propriétés sont caractéristiques des acides et des bases monovalents (*voir* plus loin).

Telle est la définition de la chaleur normale de neutralisation.

Soit maintenant une base bivalente, c'est-à-dire biacide, telle que la baryte; elle présentera, en Chimie minérale du moins, les mêmes caractères que la potasse; sauf cette différence que la formation du sel neutre exigera 2 équivalents d'acide monobasique :

$$2\,HCl\,(\tfrac{1}{2}) + BaO, H^2O\,(\tfrac{1}{4})$$
$$= BaCl^2 \text{ étendu} + 2H^2O, \text{ dégage} \ldots \quad +27^{Cal},7 \quad \text{ou} \quad +13,85 \times 2$$

Si l'on opère avec un seul équivalent d'acide, on obtiendra seulement la moitié de ce chiffre; et, pour toute proportion d'acide inférieure à 2 équivalents, la chaleur dégagée sera proportionnelle à l'acide.

Elle sera proportionnelle à la base, toutes les fois que celle-ci se trouvera en présence d'un excès d'acide, c'est-à-dire d'une dose supérieure à 2 équivalents.

Au fond, ces définitions sont les mêmes que pour les bases monovalentes, les deux valences de la baryte étant similaires.

En Chimie organique, il existe des bases bivalentes pour lesquelles ces relations de proportionnalité n'existent plus, les deux valences étant inégales et dissemblables. Dans tous les cas, leur examen

thermique repose sur les mêmes principes que celui des acides bivalents et des acides à fonction mixte.

6. Examinons les acides bivalents à fonction simple. Tel est l'acide sulfurique. Faisons-le réagir sur une base monovalente :

$SO^4H^2\,(\frac{1}{4}) + 2KOH\,(\frac{1}{2})$
$= SO^4K^2$ étendu $+ 2H^2O$, dégage... $+31^{Cal},4$ ou $+15,7 \times 2$

Ce nombre demeure sensiblement le même en présence d'un volume d'eau plus considérable, et la chaleur ultérieure de dilution du sel neutre est très faible.

En présence d'un excès de base, la chaleur de neutralisation ne varie pas non plus.

En présence d'un excès d'acide, au contraire, il y a une différence appréciable :

$SO^4H^2\,(\frac{1}{4}) + KOH\,(\frac{1}{2}) = SO^4KH$ étendu $+ H^2O$ .... $+14,7$
au lieu de .... $+15,7$

Cette différence varie sensiblement avec la proportion d'eau, le nombre observé s'accroissant de $0^{Cal},4$ environ, si l'on passe de la dilution $SO^4KH\,(\frac{1}{2})$ à $SO^4K^2\,(\frac{1}{10})$. Elle varie également avec la présence d'un excès d'acide : soit de $-0^{Cal},7$, lorsqu'on ajoute $5SO^4H^2\,(\frac{1}{2})$ à $SO^4KH\,(\frac{1}{2})$. Elle varie aussi avec la présence d'un excès de sel neutre, soit de $-1,0$ lorsqu'on ajoute $5SO^4K^2(\frac{1}{2})$ à $SO^4KH\,(\frac{1}{2})$. Ces derniers résultats montrent l'influence d'une proportion de base intermédiaire entre KOH et 2KOH.

En somme, ces faits établissent que la saturation successive des deux équivalents de base par 1 molécule d'acide sulfurique ne fournit pas des quantités de chaleur exactement proportionnelles. Ils se retrouvent avec un caractère analogue, quoique avec des différences souvent plus faibles, dans l'étude des autres acides bibasiques. Ils tendent à établir l'existence, au sein des dissolutions, des sels acides d'acides bibasiques ; lesquels sont en équilibre, c'est-à-dire dissociés à un degré divers, suivant les proportions relatives des quatre composants (sel neutre, sel acide, acide libre et eau), en sel neutre et acide libre.

Cependant, les quantités de chaleur mises en jeu dans ces conditions sont faibles, relativement à la chaleur totale de neutralisation ; de telle sorte que nous pouvons définir suffisamment un acide bibasique, au point de vue thermique, par la constance approchée

de sa chaleur de neutralisation, laquelle est proportionnelle au poids de l'acide, en présence d'une dose de base supérieure à 2 équivalents, et presque proportionnelle au poids de la base, en présence d'une dose de base inférieure.

Les acides bivalents à fonction complexe, tels que les acides phénols, les acides alcools, etc., se rencontrent surtout en Chimie organique. Ils seront examinés tout à l'heure au point de vue thermique.

7. Venons aux acides trivalents. Ils donnent lieu à des distinctions spéciales, suivant que les trois valences répondent à des phénomènes thermiques pareils ou dissemblables.

Soit d'abord un acide dont les trois valences sont semblables, tel que l'acide tricarballylique, $C^6H^8O^6$. La formation des trois sels normaux à l'état dissous dégage :

$C^6H^8O^6$ dissous	$+ 3KOH$ dissoute.....	$+39,75$;	ou	$+13,25 \times 3$
»	$+ 2KOH$ »	$+26,8$;	ou	$+13,4 \times 2$
»	$+ 2KOH$ »	$+13,2$;		$+13,2$

Ces trois nombres peuvent être regardés comme pratiquement identiques; c'est-à-dire que la chaleur de neutralisation est sensiblement proportionnelle à la base, quand on opère en présence d'un excès d'acide; et à l'acide, quand on opère en présence d'un excès de base. Cependant, il est probable qu'une étude approfondie manifesterait, pour ce cas comme pour celui des acides bibasiques normaux, de petites différences; mais nous pouvons les négliger dans une première approximation.

Mais si les trois valences d'un acide tribasique sont dissemblables, comme il arrive pour l'acide phosphorique, notamment, cette dissemblance se traduit par l'inégalité des chaleurs de combinaison, relatives aux 3 équivalents successivement combinés. La chaleur dégagée ne sera donc alors proportionnelle: ni à la base, en présence d'un excès d'acide; ni à l'acide, en présence d'un excès de base. Dans ce cas il y a lieu à une discussion plus approfondie.

Les mêmes observations et les mêmes règles sont applicables aux acides quadribasiques, quintibasiques, sexbasiques (acide mellique), etc.

8. Ces faits étant acquis, nous devons poser les problèmes inverses, c'est-à-dire la détermination de l'équivalent (valence) et du poids moléculaire d'un acide (ou d'une base) dissous, la formule



brute de cet acide étant d'ailleurs connue, ou même sa composition inconnue. C'est là une application intéressante de nos mesures ; nous allons l'exposer d'abord pour les acides à fonction simple et bien définie.

§ 1. — Sur la détermination thermochimique de l'équivalent des acides et des bases dans l'état dissous.

1. En effet, il paraît utile de signaler ici les méthodes thermochimiques à l'aide desquelles on peut déterminer l'équivalent des acides et des bases, *sans recourir à aucune autre donnée;* c'est-à-dire sans que l'on connaisse ni la formule, ni la composition de l'acide ou de la base. On peut tirer d'ailleurs de ces méthodes un précieux appui pour la discussion des formules elles-mêmes. Elles concernent essentiellement les acides et les bases à fonction simple et bien définie ; mais elles n'exigent nullement, comme les méthodes électrolytiques et beaucoup d'autres, que l'acide, la base et le sel, soient tous trois employés à l'état de dissolution aqueuse, et elles s'appliquent également aux acides, aux bases et aux sels insolubles; toutes les fois du moins que l'on peut opérer sur ces corps par voie humide.

Voici comment on procède.

2. Commençons par le cas d'un sel soluble, formé par un acide et une base solubles, tous deux, je le répète, étant supposés doués d'une fonction simple et bien définie.

On prend un poids déterminé de l'acide, p, poids quelconque et répondant à sa formule brute, s'il y a lieu : ce qui n'est pas, d'ailleurs, indispensable. On le dissout dans l'eau, de façon à obtenir une liqueur d'un volume également déterminé, deux litres par exemple. On en prend une quantité connue, soit un demi-litre ; on y verse un volume donné d'une solution titrée de potasse

$$KOH = 2^{lit},$$

soit 100^{cc}; et on mesure la chaleur dégagée q_1, laquelle répond à $\frac{1}{20}$ d'équivalent de base. On ajoute à la liqueur 100^{cc} de la même solution alcaline, et on mesure la chaleur q_2, et ainsi de suite. En général, et toutes les fois qu'il s'agit d'un acide fort, on finira par atteindre un terme q_n, tel qu'une nouvelle addition de potasse ne produit plus de changement thermique appréciable. Ce terme

répond à l'épuisement de l'aptitude de l'acide à se combiner avec la potasse. D'après les conditions de l'expérience, la chaleur totale de combinaison ainsi mesurée est le quart de celle que produirait le poids p; cette dernière est donc égale à

$$(q_1 + q_2 + \ldots + q_n) \times 4.$$

Elle représente la combinaison avec un volume égal à $4n \times 100^{cc}$ de la liqueur alcaline. Or l'équivalent, E, de l'acide répond à la combinaison de 2 litres de la dissolution alcaline : on a donc

$$E = \frac{2000}{400n} p = \frac{5p}{n},$$

avec une approximation égale à $\frac{1}{n}$.

Ceci suppose que la proportion de potasse employée dans le premier essai ne surpasse pas celle qui est nécessaire pour saturer le poids inconnu E; autrement, q_2, q_3, ... seraient nuls : ce qu'il est facile de reconnaître.

Dans ce cas, il conviendrait de répéter les essais avec un poids d'acide 3 ou 4 fois aussi considérable, c'est-à-dire au moyen d'une liqueur plus concentrée, ou bien occupant un volume plus considérable; la concentration étant limitée, d'ailleurs, par cette condition qu'une dilution ultérieure de la liqueur acide ne dégage pas de chaleur sensible.

En tous cas, pour pousser l'approximation plus loin, il faut recourir à un nouvel essai, sur le même volume de la même solution acide : on ajoutera tout d'abord $100^{cc} \times n$ de la liqueur alcaline; puis des proportions fractionnées par 10^{cc} de la même liqueur, en mesurant chaque fois la chaleur dégagée : ce qui fournira la valeur de E, cette fois avec une précision égale à $\frac{1}{10n}$.

La précision peut être ainsi augmentée indéfiniment. En principe, du moins; car en pratique elle a pour limite le degré de sensibilité des mesures calorimétriques, lequel dépend du poids p et de la quantité d'eau employée.

On pourrait renverser l'ordre des expériences précédentes. Par exemple, on prend un volume déterminé de la solution de potasse, $KOH = 2^{lit}$, un demi-litre par exemple, et l'on y ajoute 100^{cc} de la solution acide ($p +$ eau $= 2^{lit}$); on mesure la chaleur dégagée q'_1. On ajoute de nouveau 100^{cc} de la solution acide, ce qui fournit q'_2,

et ainsi de suite, jusqu'au moment où une nouvelle addition d'acide ne dégage plus de chaleur sensible. La chaleur totale, qui répond à un équivalent, KOH, sera dès lors $(q'_1 + q'_2 + \ldots + q'_n) \times 4$. Le poids équivalent, P, de l'acide sera compris entre $\frac{p}{20} \times n'$ et $\frac{p}{20} \times (n'+1)$.

Ceci suppose que le volume initial de la potasse, KOH, c'est-à-dire 100^{cc} dans l'exemple cité, a été choisi de façon à ne pas surpasser celui qui est nécessaire pour répondre au poids équivalent, P, de l'acide. On reconnaîtra qu'il en sera ainsi si q'_2, q'_3 sont nuls. Dans ce cas, on doit doubler ou tripler la quantité initiale de l'acide; ou bien opérer avec de la potasse plus étendue.

Quoi qu'il en soit, une nouvelle série d'essais, avec des proportions d'acide fractionnées par 10^{cc}, déterminera la valeur de P, avec une précision dix fois plus grande, etc.

L'équivalent, E, étant ainsi déterminé, le poids moléculaire, M, devra l'être par d'autres procédés, d'ordre physique ou chimique, et le quotient $\frac{M}{E}$ déterminera la valence.

3. Examinons maintenant les quantités de chaleur dégagées par l'addition des fractions successives de potasse, rapportées, si l'on veut, chacune à un dixième d'équivalent : soit q_1, q_2, q_3, ... Ces quantités seront égales entre elles, ou sensiblement, pour les acides monovalents. Pour les acides polyvalents, elles le seront également, si la neutralisation des valences successives représente un phénomène semblable (acides à fonction simple).

4. Au contraire, elles varieront, le plus souvent en décroissant, si les valences répondent à des fonctions différentes.

5. Les mêmes règles s'appliquent à la détermination de l'équivalent d'une base soluble, à fonction simple. Il suffit d'examiner le dégagement de chaleur produit dans sa réaction sur un équivalent d'un acide bien défini, tel que l'acide chlorhydrique.

6. Les faits et les règles que je viens d'exposer concernent les sels solubles formés par l'union des bases solubles avec les acides solubles. Quelques observations sont nécessaires pour leur application aux corps insolubles.

Soit un *acide* monovalent *insoluble,* ou peu soluble, l'acide benzoïque par exemple, formant des sels solubles avec une base soluble : ce cas est fréquent en Chimie organique.

Pour un tel acide, la chaleur dégagée par sa dissolution dans une solution alcaline, employée en excès, sera proportionnelle au poids de l'acide mis en œuvre; tant que la limite de neutralisation ne sera pas atteinte.

Au delà de ce terme, on observera seulement les petites variations thermiques dues à la formation des sels acides, s'il y a lieu; ou à la dissolution de petites quantités d'acide, solubles par elles-mêmes dans l'eau. En négligeant ces dernières, on voit que la limite de neutralisation sera accusée par le point où cesse le dégagement de chaleur.

Si l'acide est un acide monovalent normal, les quantités de chaleur dégagées jusque-là seront proportionnelles à son poids.

Il en sera de même s'il est polyvalent, avec similitude des fonctions acides.

Mais si les fonctions étaient différentes, elles se traduiraient encore, comme dans le cas des acides solubles, par l'inégalité des dégagements de chaleur successifs.

7. Supposons maintenant une *base insoluble,* telle qu'un oxyde métallique, ou bien certains alcalis hydrocarbonés, donnant naissance à des sels solubles, par leur union avec des acides également solubles.

Si la fonction de la base est unique, sa dissolution dans un acide monovalent fournira des quantités de chaleur proportionnelles au poids de la base, tant qu'on n'atteindra pas son poids équivalent : précisément comme dans le cas inverse de l'acide benzoïque. Mais, au delà, il pourra se former des sels basiques, solubles ou insolubles, dont l'existence sera d'ailleurs annoncée par la variation des phénomènes thermiques.

Les phénomènes thermiques traduiront également, le cas échéant, la multiplicité des fonctions d'une base en Chimie organique.

Enfin, ils sont propres à définir les changements plus ou moins lents de constitution (condensation, hydratation) des oxydes précipités; d'après la mesure de la chaleur dégagée lorsqu'on essaye de les recombiner ultérieurement avec les acides, c'est ce que montre l'étude spéciale des sels chromiques et ferriques. On voit quelles ressources sont offertes par la Thermochimie, pour établir ou vérifier la constitution des corps.



8. La formation des sels insolubles donne lieu également à des observations intéressantes. Dans le cas d'un acide monovalent soluble, tel que l'acide chlorhydrique uni avec l'oxyde d'argent, la formation du chlorure d'argent donne lieu à des dégagements de chaleur proportionnels, soit au poids de l'acide, si ce dernier est insuffisant; soit au poids de la base, s'il est en excès. Mais il faut pour cela que le précipité acquière tout d'abord son état définitif. Dans le cas où cet état varie, comme il arrive pour le bromure et l'iodure d'argent, ou bien pour l'iodure de mercure, en certaines circonstances, les calculs précédents ne seraient plus applicables.

Ils ne le sont pas non plus pour les sels insolubles des acides polyvalents, à cause de la formation des sels acides, solubles ou insolubles, mais dissociables par l'action de l'eau.

La discussion devient alors plus délicate. Mais, par contre, on peut tirer de la marche de ces variations des conclusions intéressantes, comme je l'ai montré pour les acides-phénols, pour l'acide phosphorique; et plus généralement dans le cas des acides faibles et des bases faibles. Dans une semblable circonstance, il devient nécessaire de tenir compte de la chaleur absorbée par la dilution des sels solubles, c'est-à-dire par leur décomposition progressive, ou dissociation, due à l'influence de l'eau; dissociation facile à mettre en évidence, lorsqu'on opère en présence de quantités d'eau variables. On tire de là de nouveaux caractères, propres à définir les fonctions multiples des corps et la stabilité relative de leurs combinaisons.

Quoi qu'il en soit, les règles ci-dessus constituent les principes généraux d'une méthode applicable aux sels stables et qui les caractérise.

§ 5. — Formation des sels dans l'état dissous. Acides faibles, bases faibles; fonctions mixtes.

1. Les relations exposées dans le paragraphe précédent s'appliquent essentiellement aux *acides forts* et aux *bases fortes*, doués d'une fonction unique; les sels *neutres* résultant de l'union de tels acides et bases étant stables et dégageant une quantité de chaleur qui ne varie guère par l'addition d'un excès de base, ou d'une nouvelle proportion d'eau : ce qui paraît indiquer que l'eau ne tend pas à séparer d'une manière sensible l'acide de la base, du moins à la température ordinaire. Ajoutons que, dans cette

catégorie de sels, la chaleur dégagée par l'union d'un équivalent d'acide avec un équivalent de base alcaline, à l'état dissous, demeure comprise entre 13^{Cal} et 16^{Cal}. En outre, dans les sels solubles, la différence entre les chaleurs de neutralisation des diverses bases et oxydes métalliques, prises deux à deux, par un même acide est sensiblement constante et indépendante de la nature de l'acide; la différence entre les chaleurs de neutralisation des divers acides par une même base est également à peu près constante et indépendante de la nature de la base (lois d'Andrews, p. 289).

2. Les *acides faibles*, tels que les acides carbonique, borique, etc., forment, au contraire, par leur union avec les bases en général, des sels décomposables par l'eau d'une manière progressive. Cette décomposition ou dissociation est diminuée par la présence d'un excès relatif d'acide ou de base. Lorsque la base est insoluble, son excès peut même se précipiter à l'état de sel basique.

La décomposition est ainsi marquée dans le cas des *bases fortes*, telles que les alcalis minéraux, unies aux acides faibles. Lorsque ces derniers sont volatils, ils manifestent une certaine tension de vapeur; surtout lorsqu'on évapore leurs dissolutions.

La décomposition des sels dissous est également marquée, quand une *base faible*, telle que l'aniline et diverses bases organiques, est combinée avec un acide fort : la faiblesse de la base est manifestée à la fois par les signes thermiques de la décomposition progressive de ses sels neutres sous l'influence de l'eau, par les équilibres qui résultent de la variation des proportions relatives entre la base et l'acide combinés, par la tension de vapeur de cette même base, dans des sels solubles, lorsqu'elle est volatile; cette tension étant surtout sensible lorsqu'on évapore sa dissolution, etc.

Enfin, une dissociation analogue devient plus évidente encore, d'après les mêmes signes, dans la formation des sels résultant de l'union d'une base faible avec un acide faible.

J'ai fait une étude approfondie de ces divers états d'équilibre des systèmes salins, dans mon *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 196 à 275. Je vais seulement rappeler très brièvement les épreuves thermochimiques, propres à définir la force relative des acides et des bases.

1° La chaleur dégagée à équivalents égaux d'acide et de base varie avec la proportion d'eau. Soit l'acide borique et ses sels monobasiques

Sels de soude.

B^2O^3 dissous + NaOH dissoute, le tout en présence de	$220H^2O$ dégage......	−11,75
»	$440H^2O$ dégage......	+11,13
»	$1320H^2O$ dégage......	+10,91

Cette variation se traduit par l'absorption d'une certaine quantité de chaleur (−0,78), lors de la dilution de la liqueur sodique; absorption beaucoup plus marquée que la chaleur de dilution des sels neutres des acides forts.

2° Elle est encore plus marquée avec l'ammoniaque, base moins forte que la soude, l'écart étant ici de −2,17.

B^2O^3 dissous + AzH^3 dissous..................	+9,44
B^2O^3 dissous + AzH^3 dissous..................	+8,44
B^2O^3 dissous + AzH^3 dissous..................	+7,27

3° Mêmes observations, et plus accusées encore, pour les sels renfermant un excès de base, tels que les borates bibasiques : en effet,

$B^2O^3(\frac{1}{4})$ + 2NaOH ($\frac{1}{2}$) dégage................ +19,82

On ajoute 5 volumes d'eau : absorption de −1,45.

On voit ici que la chaleur dégagée varie avec les proportions relatives d'acide et d'alcali. Ainsi le premier équivalent d'alcali, NaOH, dégage +11,56; le second +8,26; l'écart étant +3,30.

De même, le premier équivalent d'ammoniaque, AzH^3, dégage +8,93; le second +2,62; l'écart étant cette fois +7,31.

Ces différences sont d'un ordre de grandeur beaucoup plus considérable pour l'acide borique, lorsqu'on passe du premier équivalent basique au second, que pour les acides bivalents normaux.

Les sels ammoniacaux de l'acide carbonique (dissous) donnent lieu à des observations analogues :

CO^2 + AzH^3	en présence de	$110H^2O$..........	+ 9,73
CO^2 + $2AzH^3$	»	$220H^2O$..........	+12,35
CO^2 + $5AzH^3$	»	$550H^2O$..........	+13,92

4° La chaleur dégagée par l'union d'un équivalent d'acide faible avec un équivalent d'une base alcaline, dans l'état dissous, est inférieure à 13^{Cal}, la valeur commune, applicable approximativement aux sels des acides forts. En effet, pour l'acide borique, elle est,

d'après ce qui précède, de $+11^{Cal}$ environ; pour l'acide phénique +7,6; pour l'acide cyanhydrique +3,0, etc. Ces nombres divers accusent de grandes diversités dans le caractère des acides faibles. En tout cas, la moindre valeur de la chaleur de combinaison est certainement liée avec l'aptitude à la décomposition par l'eau; cette aptitude paraissant dépendre de la formation de certains hydrates d'acides, ou de bases, également dissociés, mais qui l'emporteraient sur les sels des acides faibles par leur chaleur propre de formation.

5° La différence entre la chaleur de neutralisation des divers acides par une même base, et des diverses bases par un même acide, cesse d'être représentée par une valeur constante, identique à celle des sels stables. En outre, elle varie avec la proportion de l'eau et celle de la base.

Ainsi, par exemple, l'écart entre la chaleur de neutralisation de la soude et de l'ammoniaque par les acides forts, azotique, chlorhydrique, sulfurique, etc., est voisine de $+1^{Cal},3$, dans tous les cas. Tandis que, pour l'acide borique, dans les borates monobasiques, l'écart est de +2,3 en liqueur concentrée et +3,64 en liqueur étendue; dans les borates bibasiques, l'écart est de +8,27, soit +4,13 par équivalent; au lieu de +1,3 qui répond aux acides forts; et de +2,7, chiffre observé pour les borates monobasiques, en présence de la même quantité d'eau. En d'autres termes, les lois d'Andrews cessent d'être vraies pour les acides faibles.

3. *Alcoolates.* — La notion des acides faibles prend un caractère plus précis en Chimie organique, en raison de l'aptitude des alcools et des aldéhydes en général, des phénols en particulier, à former des combinaisons basiques, analogues aux sels. Ces divers corps peuvent être rangés dans la catégorie des acides faibles. Tantôt leurs composés sont détruits complètement par l'eau, comme il arrive pour les alcoolates éthyliques et congénères; tantôt ils subsistent à l'état diversement dissocié, suivant la quantité d'eau : ce que l'on observe avec les alcools polyatomiques et, mieux encore, avec les phénols, dont les sels sont comparables aux borates à la fois par leur stabilité relative, en général, et par l'inégalité entre la stabilité spéciale des sels de potasse, ou de soude, et celle des sels ammoniacaux, qui sont plus aisément dissociables.

Tous ces composés sont définis par leur chaleur de neutralisation, en présence de quantités d'eau variables, comme les sels



des acides faibles. Ici encore, il y a lieu de distinguer entre les alcools et phénols monovalents et les alcools et phénols polyvalents; lesquels manifestent leurs aptitudes diverses par la progression dans les chaleurs de neutralisation, observables lorsque l'on met plusieurs équivalents de base successive en présence de quantités d'eau variables.

4. La Chimie organique met également en évidence une notion essentielle, qui jette une lumière spéciale sur la constitution de certains acides minéraux. Il s'agit des *fonctions mixtes:* un même corps pouvant, par exemple, jouer à la fois le rôle d'acide et le rôle d'alcool, ou bien le rôle d'acide et le rôle de phénol. Cette double fonction se traduit dans l'étude thermique des sels.

En effet, un acide-alcool, tel que l'acide lactique ou l'acide salicylique, forme deux séries de composés basiques: les uns sont des sels stables en présence de l'eau, dont la chaleur de formation, rapportée soit à un équivalent d'acide, soit à un équivalent de base, ne varie guère, tant avec les proportions relatives d'eau, qu'avec les excès relatifs soit d'acide, soit de base. L'acide lactique et l'acide salicylique se comportent à cet égard comme des acides monobasiques, pourvu que l'on opère en présence d'une dose d'eau considérable. Mais ils s'en distinguent à l'état de liqueurs concentrées. En effet, il existe, en l'absence de l'eau, des lactates et des salicylates bibasiques, produits en vertu de la seconde fonction alcoolique. Or, ces sels se forment encore dans des liqueurs concentrées; mais l'eau les dissocie graduellement et cela d'une façon à peu près complète, dès que sa dose est considérable.

Les acides-phénols, tels surtout que les acides paraoxybenzoïque et métaoxybenzoïque, manifestent leur aptitude à former deux séries salines, même dans des liqueurs étendues, comme les phénols eux-mêmes.

Soit, par exemple, l'acide paraoxybenzoïque, $C^7H^6O^3$, qui possède la double fonction d'acide monobasique et de phénol:

Son union avec NaOH ($\frac{1}{2}$) à l'état dissous, dégage............ $+12^{Cal},7$
Avec un deuxième NaOH ($\frac{1}{2}$), à l'état dissous, il dégage en plus. $+\ 8^{Cal},4$;

tandis que l'acide salicylique, corps isomérique, qui est à la fois un acide monobasique et alcool, dégage

Avec NaOH ($\frac{1}{2}$).................................. $+12^{Cal},8$
Avec un deuxième NaOH ($\frac{1}{2}$)...................... $+\ 0^{Cal},7$;

ce dernier chiffre varie d'ailleurs et devient beaucoup plus fort dans des liqueurs concentrées.

Ces fonctions multiples doivent être étudiées par les méthodes thermiques, conformément aux principes développés ici.

5. On peut citer, comme application des mêmes notions, l'examen de l'acide phosphorique, en Chimie minérale.

En effet, l'acide phosphorique, regardé longtemps comme le type des acides tribasiques, se comporte d'une manière différente des acides normaux de cette espèce (acides carballylique, citrique), d'après l'étude approfondie que j'en ai faite avec M. Louguinine (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 23); étude qui a défini le véritable caractère de l'acide phosphorique et montré la fonction dissemblable exercée par les trois équivalents de base successivement combinés à cet acide. En fait,

$PH^3O^4(\frac{1}{6})$ +	$\frac{1}{2}$NaOH ($\frac{1}{2}$)	dégage......	+ 7,2:	ou 14,4 × $\frac{1}{2}$
+	NaOH ($\frac{1}{2}$)	»	+14,7	
+	1$\frac{1}{2}$NaOH ($\frac{1}{2}$)	»	+20,9;	ou 13,9 × 1$\frac{1}{2}$
+	2 NaOH ($\frac{1}{2}$)	»	+26,3;	ou 13,1 × 2
+	2$\frac{1}{2}$NaOH ($\frac{1}{2}$)	»	+30,4;	ou 13,2 × 2$\frac{1}{2}$
+	3 NaOH ($\frac{1}{2}$)	»	+33,6;	ou 11,2 × 3
+	4 NaOH ($\frac{1}{2}$)	»	+35,2	
+	5 NaOH ($\frac{1}{2}$)	»	+35,5	

D'après ces chiffres, l'acide phosphorique, en présence du premier équivalent d'alcali, dégage +14,7, et ce nombre est sensiblement proportionnel au poids de la base, tant que celle-ci demeure inférieure à un équivalent. Mais, au delà, la chaleur va sans cesse décroissante, pour une même proportion de base ajoutée successivement. Ainsi, le premier NaOH dégageant +14,7,

$\frac{1}{2}$NaOH additionnelle dégage.........	+6,2;	soit 13,4 × $\frac{1}{2}$	+11,6 pour le 2e NaOH
Un nouveau $\frac{1}{2}$NaOH dégage..........	+5,4;	soit 10,8 × $\frac{1}{2}$	
Un nouveau $\frac{1}{2}$NaOH dégage..........	+4,1;	soit 8,2 × $\frac{1}{2}$	+ 7,3 pour le 3e NaOH
Un nouveau $\frac{1}{2}$NaOH dégage..........	+3,2;	soit 6,4 × $\frac{1}{2}$	
Un nouveau NaOH dégage..........	+2,4;		+ 2,4 pour le 4e NaOH
Un nouveau NaOH dégage..........	+0,3;		+ 0,3 pour le 5e NaOH

Le rôle des trois équivalents est donc dissemblable.

Le premier équivalent reproduit seul le mode d'action des bases sur les acides normaux, tels que l'acide chlorhydrique, ou azotique.

Le second équivalent, envisagé isolément, répondrait à la for-

mation d'un sel que l'eau commence à dissocier en acide et base libre, tel qu'un borate, par exemple.

Le troisième équivalent correspond à la formation des sels des acides les plus faibles, comparables aux phénates et aux alcoolates.

Enfin, l'action se prolonge au delà du troisième équivalent de base; c'est-à-dire qu'elle est influencée par la proportion relative des quatre composants : acide, base, sel et eau.

L'action de l'eau sur le phosphate tribasique manifeste la même influence, car

$PO^4Na^3(\frac{1}{6})$ + 5 fois son volume d'eau, absorbe..... $-2^{Cal},5$;

ce qui réduirait environ d'un tiers la chaleur dégagée par le troisième équivalent de soude dans une liqueur ainsi étendue.

En somme, nous avons affaire à un acide à fonction complexe, dont les phénomènes thermiques révèlent le caractère. On voit, en même temps, quelle est la marche à suivre dans l'étude d'un semblable corps. Observons que l'action de l'alcali devient peu sensible au delà du troisième équivalent; ce qui manifeste suffisamment le caractère tribasique de l'acide étudié.

L'acide periodique a fourni des résultats plus singuliers encore et jusqu'ici inexpliqués :

IO^4H dissous	+ KOH	dissoute...	+ 5,15		
»	+ $1\frac{1}{2}$ KOH	» ...	+16,5	+10,35	ou $11,0 \times 1\frac{1}{2}$
»	+ 2 KOH	» ...	+26,6	+10,5	ou $13,3 \times 2$
»	+ $2\frac{1}{2}$ KOH	» ...	+28,2	+ 1,6	ou $11,2 \times 2\frac{1}{2}$
»	+ 3 KOH	» ...	+29,7	+ 1,5	ou $9,9 \times 3$
»	+ 5 KOH	» ...	+32,0	+ 3,7	ou $8,0 \times 4$

Il semble que la réaction du premier équivalent de potasse ait été incomplète; l'acide réputé normal, IO^4H, étant mélangé d'un anhydride (ou d'un composé monohydraté), lequel exigerait une dose plus forte d'alcali pour se transformer entièrement. La fonction normale pourrait dès lors être envisagée comme celle d'un acide bibasique, avec adjonction d'une autre fonction, analogue à la troisième de l'acide phosphorique. Ce sont là des points à éclaircir.

§ 6. — Sur la neutralité chimique et sur l'emploi des matières colorantes comme indicateurs de la neutralité et dans le dosage des acides.

1. La neutralité chimique des sels est définie par le rapport équivalent entre l'acide et la base, qui se combinent exactement.

Dans les analyses, il est souvent commode de la constater, au moyen d'une matière colorante susceptible de prendre des teintes différentes, en présence du sel neutre et en présence de l'acide, ou de la base libre. Jusqu'à ces dernières années, le tournesol était presque seul employé pour cette destination.

Or cette matière accuse surtout la neutralisation des alcalis fixes par les acides forts; tandis que les sels formés par les autres bases, ou par les autres acides, sont partiellement décomposés par l'eau, avec mise en liberté d'une certaine dose d'acide et de base, qui empêchent la neutralisation parfaite et le virage précis de la matière colorante. Cette décomposition distingue et définit les acides forts et les acides faibles, les bases fortes et les bases faibles, ainsi que je viens de le rappeler. La réaction des acides sur la teinture de tournesol exprime, en définitive, le déplacement d'un acide très faible, coloré en rouge, lequel a lieu en totalité *et sans partage appréciable,* lorsque le sel qui prend naissance n'est pas décomposé par l'eau d'une manière sensible. Mais, si le sel principal éprouve un commencement de décomposition, la portion de base mise en liberté par l'eau engendre quelque trace de sel bleu, en s'unissant avec l'acide du tournesol; sel bleu dont la teinte atténue la coloration rouge propre à cet acide, et exige l'emploi d'un excès notable de l'acide principal, pour saturer la base plus complètement. Dans ces conditions, le virage est donc progressif et la teinte de la liqueur sans netteté.

Il est une autre circonstance qu'il convient d'envisager aussi : c'est la force relative de l'acide du tournesol lui-même, comparée avec la force de l'acide qu'il est destiné à accuser. Pour que la liqueur vire brusquement, il faut que l'acide du tournesol soit déplacé complètement, ou sensiblement, par l'acide antagoniste. S'il y a partage, la teinte manque de netteté. Il pourra même arriver qu'un corps uni aux bases soit plus faible que l'acide du tournesol; auquel cas il sera déplacé par ce dernier, au lieu d'en décomposer les sels alcalins : circonstance qui paraît se présenter en effet avec les alcoolates alcalins.

Ces divers déplacements sont corrélatifs en définitive des deux circonstances qui dominent toute la statique chimique des dissolutions, à savoir : la prépondérance thermique relative des acides, comparés entre eux, et le degré de dissociation par l'eau des sels que forment ces mêmes acides.

2. Dans ces derniers temps, plusieurs matières colorantes nou-

velles, douées de propriétés spéciales, ont été introduites dans l'analyse chimique. Tantôt ces matières accusent la neutralité, pour des cas où le tournesol se trouve en défaut; tantôt elles manifestent des degrés divers dans la neutralité des acides polybasiques, degrés correspondant à la complexité de leur fonction. C'est ainsi que M. Joly a signalé récemment deux matières colorantes, dont l'une définit l'acide phosphorique comme monobasique, tandis que l'autre définit ce même acide comme bibasique. Ces résultats sont conformes à ceux que nous avons établis, M. Louguinine et moi, par nos expériences thermiques ([1]), et d'après lesquels le deuxième équivalent de base des phosphates est combiné à un titre différent du premier; la combinaison de l'acide phosphorique avec le troisième équivalent de base, qui n'est pas accusée par les mêmes réactifs colorés, répond à son tour à une fonction différente des deux autres (p. 355).

Je me propose de généraliser ces résultats et de donner l'interprétation théorique des effets qui distinguent les nouvelles matières colorantes. Il suffit, pour cela, d'observer que ces matières colorantes sont des acides et que leur mise en liberté est régie par les mêmes lois générales chimiques et thermiques que les déplacements d'acides les uns par les autres.

Je commencerai par définir les faits au point de vue chimique, en m'appuyant sur les mesures calorimétriques; lesquelles fournissent l'un des moyens les plus sûrs pour savoir exactement ce qui se passe dans les dissolutions.

Les faits une fois précisés, j'en établirai l'interprétation et j'en montrerai la conformité parfaite avec les principes généraux de la Thermochimie : j'en donnerai ainsi la théorie rigoureuse.

3. Commençons par les faits proprement dits.

Ils ont pour point de départ l'assimilation des réactions propres aux matières colorantes nouvelles avec celles de deux corps bien définis, le bichromate de potasse et le phénate de potasse : il convient donc d'étudier d'abord comment les alcalis se répartissent dans une dissolution, d'une part, entre l'acide chromique et les autres acides; d'autre part, entre l'acide phénique et les autres acides.

A cet effet, j'examinerai l'acide phosphorique et ses sels solubles, opposés à l'acide chromique et au bichromate de potasse; et je

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 33 et 42.

parlerai de l'acide chromique, opposé aux acides chlorhydrique, acétique, borique, carbonique. Viendront ensuite les alcools proprement dits, glycérine et mannite, ainsi que le phénol et l'acide cyanhydrique.

L'ensemble de ces observations donne la théorie des réactions manifestées par certains réactifs colorés, assimilables au bichromate de potasse, tels que l'hélianthine A, réactifs susceptibles de caractériser seulement les acides les plus puissants.

C'est en étudiant de même les réactions de l'acide phénique opposé aux autres acides, et d'abord à l'acide phosphorique dans les phosphates tribasiques et bibasiques, puis à l'acide borique et à l'acide cyanhydrique, que nous réussirons à expliquer le rôle singulier de certaines matières colorantes, assimilables au phénate de potasse, telles que l'hélianthine B; réactifs qui caractérisent à la fois les acides forts et certains groupes d'acides faibles, d'énergie intermédiaire.

4. Envisageons d'abord les déplacements réciproques des divers acides entre eux et avec l'acide chromique, et les caractéristiques des acides énergiques, conclues à la fois des expériences thermiques faites avec le bichromate de potasse et des réactions manifestées par le virage de ce corps, employé comme matière colorante.

Les expériences calorimétriques suivantes ([1]) éclaircissent la question :

1° Acide phosphorique opposé a l'acide chromique.

$$(1)\left\{\begin{array}{ll} PO^4H^3\ (1^{mol}=6^{lit})+\frac{3}{7}Cr^4O^7K^2(1^{eq}=2^{lit}),\ \text{à } 8^\circ \ldots\ldots\ldots & +3^{Cal},42 \\ PO^4Na^2H\ (1^{mol}=4^{lit})+\frac{3}{2}Cr^2O^7K^2(1^{eq}=4^{lit}),\ \text{à } 8^\circ \ldots\ldots\ldots & +0^{Cal},28 \end{array}\right.$$

Le premier nombre répond à peu près à la transformation du système en phosphate monobasique, bichromate et chromate neutre :

$$PO^4KH^2+\tfrac{1}{2}Cr^2O^7K^2+\tfrac{1}{2}CrO^4K^2+\tfrac{1}{2}H^2O,$$

laquelle doit dégager ([2]), dans l'état dissous,

$$+(14,7+13,6+12,4=+40,7)-(3\times 12,4=37,2)=+3^{Cal},5.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 433; 5e série, t. XVI, p. 449; 6e série, t. VI, p. 66. — *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 584 et 721.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 23 : *Sur les phosphates*, en commun avec M. Louguinine. — Même Recueil, 6e série, t. I, p. 94 : *Sur les chromates*.



Le second nombre répond sensiblement à la transformation du système en phosphate monobasique et chromate neutre :

$$PO^8NaH^2 + \frac{1}{2}CrO^4K^2 + \frac{1}{2}CrO^4Na^2,$$

laquelle doit absorber, dans l'état dissous,

$$(+14,7 + 2 \times 12,4 = +39,5) - (+26,3 + 13,4 = +39,7) = -0^{Cal},2.$$

En d'autres termes, d'après les mesures thermiques, l'acide phosphorique enlève au chromate neutre de potasse la moitié de sa base, de façon à former un phosphate monobasique. Mais ce terme ne peut guère être dépassé : l'acide chromique enlevant, au contraire, presque en totalité au phosphate de soude bibasique son deuxième équivalent de soude. Il agit à cet égard précisément comme le font les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, mis en présence du phosphate de soude bibasique (¹).

Cette neutralisation presque totale de l'acide chromique, en présence du phosphate bibasique, est accusée par le changement de teinte de la liqueur, qui ne se distingue pour ainsi dire pas de celle d'une solution de chromate neutre. Je reviendrai sur cette remarque.

Tels sont les faits : montrons-en maintenant la conformité avec les théories thermochimiques. On se rend compte en effet des réactions observées, en calculant la chaleur de formation des sels *solides*, à partir de l'acide et de la base *dissous*.

Or la formation du phosphate bibasique, ainsi calculée à partir du sel monobasique et de la soude, d'après les données connues :

$$PO^4NaH^2 \text{ diss.} + NaHO \text{ diss.} = PO^4Na^2H \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.}$$

dégage environ $+5^{Cal}$.

La même valeur est applicable sensiblement au phosphate bibasique de potasse.

D'ailleurs la chaleur de formation du bichromate de potasse solide, $\frac{1}{2}Cr^2O^7K$, calculée de la même manière, depuis le chromate neutre dissous et la potasse dissoute, s'élève à $+21^{Cal},9$ (²).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. IX, p. 40.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. I, p. 96.



Maintenant, en faisant la somme des deux nombres précédents, soit

$$+5+21,9=+26^{\text{Cal}},9,$$

on ne parvient pas à compenser la chaleur de formation de $2^{\text{éq}}$ (1 molécule) de chromate neutre, CrO^4K^2, soit

$$+15,2\times 2=+30^{\text{Cal}},4.$$

Il résulte de ces données numériques que la formation du chromate neutre, prévue d'après la théorie, doit représenter le phénomène prépondérant, en présence du phosphate bibasique : ce qui est conforme, en effet, aux expériences citées plus haut.

Au contraire, des calculs analogues montrent que le phosphate monobasique et le bichromate ne sauraient se décomposer notablement l'un l'autre, ni avec formation de chromate neutre et d'acide phosphorique, ni avec formation de phosphate bibasique et d'acide chromique. Ce que l'expérience confirme également.

2° Acides chlorhydrique, acétique, carbonique, opposés a l'acide chromique.

La décomposition des phosphates bibasiques par le bichromate de potasse, avec formation de chromates neutres, est d'autant plus remarquable que ce résultat est opposé à celui que l'on observe avec les acides chlorhydrique, acétique, et même carbonique. En effet, ces divers acides partagent, au contraire, la potasse avec l'acide chromique, dans le chromate neutre, de façon à former du bichromate.

Ces déplacements et ces partages sont signalés, en fait, par les expériences calorimétriques; d'autre part, ils sont prévus par la théorie, attendu que la somme thermique des réactions qui forment le bichromate surpasse, dans ces divers cas, celle des réactions qui donnent naissance au chromate neutre ([1]).

En général, tout acide ou sel acide, dont l'union avec la potasse, calculée comme plus haut, dégage une quantité de chaleur supérieure à 8^{Cal} ou 9^{Cal}, et comprise entre 10^{Cal} et 18^{Cal}, — ce qui arrive pour les acides ci-dessus; — tout acide de ce genre, dis-je, doit don-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 96.



ner lieu à la formation du bichromate, aux dépens du chromate neutre de potasse.

Au contraire, tout acide ou sel acide dégageant avec la potasse une quantité de chaleur inférieure à 8^{Cal}, — soit 5^{Cal} ou 6^{Cal}, par exemple, — sera décomposé par le bichromate, avec formation de chromate neutre de potasse.

Ces prévisions théoriques sont exactement confirmées par les expériences (p. 366).

5. Ces faits et leur interprétation étant ainsi démontrés, il en résulte une conséquence fort intéressante pour la théorie même des réactifs colorés. En effet, le bichromate de potasse possède un pouvoir tinctorial en rouge assez intense pour être employée comme matière colorante, en quantité très petite et susceptible de définir la limite de la neutralisation. La teinte jaune répondant au chromate neutre peut d'ailleurs être aisément distinguée de celle du bichromate. Énumérons les résultats de cette étude.

1° Acides forts.

On a fait, avec le concours de ce nouvel agent colorant, des déterminations alcalimétriques sur les dissolutions titrées des acides réputés les plus forts, et qui dégagent le plus de chaleur en formant des sels *solides :* tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, mono et trichloracétique, tartrique, citrique, etc. Ces déterminations ont fourni, en effet, les limites exactes de neutralisation. J'opérais avec des liqueurs telles que cette limite exigeait, pour être atteinte, 200^{div} de soude titrée.

Je reviendrai tout à l'heure spécialement sur l'acide phosphorique, qui donne à cet égard des résultats très intéressants. Mais, pour s'en rendre compte, il convient de préciser d'abord ce qui arrive dans les cas extrêmes, représentant la limite contraire, celle de la neutralisation des acides les plus faibles, tels que l'acide phénique et l'acide cyanhydrique, ou bien encore les alcools formant des alcoolates.

2° Alcools proprement dits.

Les alcools proprement dits, aussi bien que la glycérine et la mannite, n'ont manifesté aucune aptitude à neutraliser les alcalis: je dis une aptitude sensible à l'égard du bichromate de potasse employé comme matière tinctoriale.

3° Acide phénique.

Un alcool d'un genre spécial, le phénol, a été examiné soigneusement, à cause de son rôle d'acide faible, accusé par le nom bien connu d'*acide phénique*.

En fait, le phénol s'est comporté à la façon des autres alcools, en présence du bichromate employé comme agent colorant propre à accuser la neutralisation.

Le phénol suscite pourtant une remarque spéciale; car il offre un phénomène susceptible de donner le change, si l'on n'y prenait garde. En effet, le phénol a fourni, dès la première goutte d'alcali, une coloration rouge foncé; mais celle-ci était due soit à quelque oxydation accessoire, produite par l'acide chromique, soit à quelque impureté, et elle a disparu d'elle-même, après une demi-minute, la liqueur redevenant jaune clair.

Les résultats ainsi observés sur le phénol sont également conformes aux expériences calorimétriques, qui en précisent complètement l'existence et la signification. En effet, j'ai observé les valeurs suivantes, dans les actions réciproques du phénol et des chromates de potasse :

Acides phénique et chromique.

	Cal
C^6H^6O ($1^{éq} = 5^{lit}$) $+ \frac{1}{2}CrO^4K$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 8°	$-0,01$
{ C^6H^6O ($1^{éq} = 5^{lit}$) + KOH ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 8°	$+7,90$
{ On ajoute $\frac{1}{2}Cr^2O^7K$ ($1^{éq} = 4^{lit}$)	$+3,61$

La somme des deux derniers effets, soit $+11^{Cal},15$, est sensiblement la même que la chaleur dégagée par la saturation du bichromate par la potasse ($+11,4$).

En d'autres termes, le phénol n'agit pas sensiblement sur le chromate neutre; tandis que le phénate de potasse est décomposé entièrement par le bichromate.

Les données calorimétriques rendent bien compte, on le voit, du rôle du bichromate de potasse, employé pour définir la neutralisation du phénol et des alcools par les alcalis; ceux-ci agissent sur le bichromate, comme s'ils étaient absolument libres.

6. Donnons maintenant la théorie de ces effets, en nous appuyant sur les mêmes principes que pour l'acide phosphorique (p. 359).

L'interprétation en est identique, si l'on observe que la formation du phénate de potasse solide, calculée de la même façon,

$$C^6H^6O \text{ dissous} + KHO \text{ dissoute} = C^6H^5KO \text{ solide} + H^2O \text{ liquide}$$

dégage environ $+1^{Cal},1$.

Cette quantité, ajoutée à la chaleur de formation du bichromate $+21^{Cal},9$, donne une somme égale à

$$(+1,1+21,9) = +23^{Cal},0.$$

On voit qu'elle n'atteint pas

$$+30^{Cal},4,$$

chaleur de formation de 2 équivalents de chromate neutre. Les principes posés plus haut s'appliquent donc exactement au cas actuel et permettent de le prévoir. Ils s'appliquent pareillement à l'acide cyanhydrique, opposé à l'acide chromique.

On voit qu'en fait le bichromate de potasse, employé comme agent colorant, peut servir à titrer un alcali, même en présence de l'acide cyanhydrique. L'alcali modifie la matière colorante, comme s'il était libre, et sans que sa limite de neutralisation soit altérée sensiblement par la présence de l'acide cyanhydrique.

Ce résultat, facile à constater, est en conformité exacte avec les mesures calorimétriques. En effet, la chaleur de formation du cyanure de potassium solide

$$CyH \text{ dissous} + KHO \text{ dissous} = CyK \text{ solide} + H^2O \text{ liquide}$$

s'élève à $+5^{Cal},9$.

Or ce chiffre ne compense pas l'écart des chaleurs de formation du chromate neutre et du bichromate, soit

$$+30,4-21,9 = +8^{Cal},5.$$

L'acide cyanhydrique ne peut donc enlever aucune dose notable d'alcali au chromate neutre; tandis que le bichromate doit s'emparer au contraire de l'alcali du cyanure de potassium, comme si cet alcali était libre.

7. Ces faits et ces théories étant ainsi exposés, nous allons en trouver une vérification des plus remarquables, en cherchant à définir la saturation de l'acide phosphorique par les bases, au moyen du même colorant.



Neutralisation de l'acide phosphorique en présence du bichromate de potasse.

L'acide phosphorique donne lieu au virage d'une trace de bichromate, employé comme matière colorante, lorsqu'on ajoute à $20^{cc},0$ de sa solution normale

(renfermant 71^{gr} de P^2O^5 dans 6^{lit})

67^{div} de soude titrée;

Soit exactement *le tiers de la dose nécessaire* (200^{div}) *pour saturer un équivalent*

$$(49^{gr} = \tfrac{1}{2} SO^4H^2 = 2^{lit})$$

d'acide sulfurique.

Le bichromate de potasse, employé comme colorant, tendrait donc à établir que l'acide phosphorique est monobasique; précisément comme le fait l'hélianthine A.

Cette propriété est en relation directe avec les expériences thermiques que je viens d'exposer. En effet, j'ai établi plus haut (p. 359), par des expériences calorimétriques, que le bichromate de potasse ramène le phosphate bibasique (et *a fortiori* le phosphate tribasique) à l'état de phosphate monobasique; c'est là une question de fait. J'en ai donné la théorie.

L'hélianthine A agissant d'une manière semblable, il est probable que l'explication est la même pour l'hélianthine A que pour le bichromate de potasse : c'est-à-dire qu'il s'agit, dans les deux cas, d'un acide fort (acide, ou sel acide), doué de propriétés colorantes, lequel décompose presque entièrement les phosphates, dès qu'ils dépassent les rapports de monobasicité.

8. Développons ces explications, en étendant nos observations aux acides de force intermédiaire, tels que les acides acétique et borique.

Acides acétique et borique : réactions de partage avec l'acide chromique.

L'étude de ce groupe d'acide permet de pousser plus loin les analogies entre le bichromate de potasse et l'hélianthine A, em-

ployés comme agents tinctoriaux propres à accuser la neutralisation.

Soit d'abord l'acide acétique.

Les expériences thermiques ([1]) montrent que les acides phosphorique et acétique se partagent entre eux le second équivalent de soude combiné à l'acide phosphorique, sans que l'un d'eux déplace l'autre en totalité; du moins quand on opère à équivalents égaux.

Or l'acide acétique, teinté de bichromate, commence à virer dès l'addition de 180^{div} de soude, ou de potasse, la neutralisation totale n'ayant lieu qu'à 200^{div}.

En présence de l'hélianthine A, le virage de l'acide acétique par les alcalis est également progressif, surtout depuis 150^{div}, et il manque aussi de netteté.

On peut se rendre compte de ces partages, d'après l'ordre de grandeur de la chaleur de formation des acétates alcalins solides. En effet, la chaleur de formation de l'acétate de potasse, calculée comme ci-dessus,

$$C^2H^4O^2 \text{diss.} + KHO \text{ diss.} = C^2H^3KO^2 \text{ solide} + H^2O \text{ liquide},$$

est voisine de 10^{Cal}; c'est-à-dire qu'elle est fort voisine de la différence entre les chaleurs de formation du chromate neutre et du bichromate

$$+30,4 - 21,9 = +8^{Cal},5.$$

Dans les cas de ce genre, il suffit de faire intervenir la chaleur de formation d'un composé secondaire, pour combler un si faible écart et amener un partage, réglé par la proportion de ce composé secondaire et dissocié. Or un tel composé est connu : c'est l'acétate acide, dont j'ai eu occasion de montrer le rôle dans les réactions de l'acide acétique sur les chlorures ([2]); circonstance où sa formation détermine un léger partage. S'il était complètement stable en présence de l'eau, il jouerait un rôle tout pareil au bichromate; mais, en fait, il est en grande partie dissocié et, dès lors, il n'intervient que par sa dose compatible avec la quantité d'eau, en présence de laquelle on opère. Le léger partage de la base qui s'observe entre les acides acétique et chromique, et, par suite, le manque de netteté du phénomène, s'expliquent donc aisément.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 41.

([2]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 366, et surtout t. II, p. 598 et 609.

Venons à l'acide borique.

L'acide borique, teinté par le bichromate et traité par une solution alcaline titrée, donne lieu à des neutralisations qui manquent de netteté : il commence à virer par les alcalis vers 30^{div} environ, le phénomène étant progressif.

Les expériences calorimétriques rendent compte, comme toujours, de ces effets et elles permettent de les préciser. En effet, j'ai trouvé, en opposant les acides borique et chromique,

$$\left\{\begin{array}{ll} B^2O^3(1^{\text{mol}}=4^{\text{lit}})+CrO^4K^2(1^{\text{éq}}=2^{\text{lit}}),\ \text{à}\ 8^\circ,5\ldots\ldots & +1^{\text{Cal}},00 \\ \frac{1}{2}B^2O^7Na\,(1^{\text{éq}}=4^{\text{lit}})+\frac{1}{2}Cr^2O^7K\,(1^{\text{éq}}=4^{\text{lit}})\ldots\ldots\ldots & -0^{\text{Cal}},65 \end{array}\right.$$

D'après ces données, on calcule la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides, soit

$$N-N'=+1^{\text{Cal}},65.$$

Cette même différence, calculée d'autre part, d'après les déterminations directes, serait

$$+13,6-11,8=+1,8;$$

ce qui concorde.

Les chiffres ci-dessus accusent le partage de la base entre les acides borique et chromique; partage qui se traduit d'ailleurs par les variations progressives de la teinte du bichromate.

Or le calcul thermique donne ici pour la prévision des réactions (d'après la chaleur de formation des sels de soude *solides*) des valeurs analogues à celles de l'acide acétique; c'est-à-dire des différences minimes et susceptibles d'être compensées par la formation des composés secondaires, tels que les hydrates de borax et les hydrates de diverse acidité. En théorie, il permet donc d'annoncer le partage, tel qu'il est accusé en fait par les expériences ci-dessus.

9. En résumé, quand les écarts thermiques entre les chaleurs de formation des sels sont considérables, les réactions sont totales, ou sensiblement, et les virages des matières colorantes sont nettes, les composés fondamentaux et stables intervenant seuls. Mais quand les écarts sont faibles, les virages se font mal, les composés secondaires et dissociés donnant lieu à des partages et à des équilibres.



10. *Rôle de l'hélianthine A dans les essais acidimétriques.*

Ainsi, d'après ces observations, l'hélianthine A, employée comme agent colorant pour accuser la neutralisation, se comporte à peu près comme le bichromate de potasse. L'un et l'autre virent nettement et, dès la limite théorique, avec les acides forts : sulfurique, chlorhydrique, trichloracétique, et même avec le bichromate de potasse, autant que la teinte de ce dernier permet de le reconnaître.

Avec l'acide phosphorique, le virage de l'hélianthine A, aussi bien que celui du bichromate, a lieu au tiers; avec l'acide phosphoreux, à la moitié; c'est-à-dire que l'hélianthine A et le bichromate de potasse accusent ces corps comme monobasiques.

Avec l'acide acétique et l'acide citrique, en présence de l'hélianthine A, les virages sont progressifs.

Enfin les acides borique, cyanhydrique, aussi bien que les alcools : glycérine, mannite, phénol, résorcine, virent avec l'hélianthine A, dès la première goutte de soude : ce qui semble exclure tout partage notable de la base entre ces corps et la matière colorante.

En un mot, l'hélianthine A garde sa couleur et caractérise nettement la neutralisation de tout acide, tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide, calculée comme il a été dit, surpasse 10 Calories. Mais, au-dessous de cette valeur, l'hélianthine A décompose les sels de potasse et ne joue plus le même rôle comme colorant.

L'explication théorique des phénomènes observés avec l'hélianthine A me paraît dès lors donnée d'une manière générale par les expériences faites avec le bichromate de potasse, employé comme colorant.

11. Je vais examiner pareillement les déplacements réciproques entre les divers acides et l'acide phénique et comparer le rôle du phénate de potasse avec celui de l'hélianthine B et des réactifs colorés analogues, employés pour définir la neutralisation des acides de force intermédiaire.

1° Acide phosphorique et acide phénique.

Soit donc l'acide phénique opposé à l'acide phosphorique.

J'ai trouvé, par mesures calorimétriques,

C^6H^6O ($1^{éq} = 5^{lit}$) + PO^4Na^3 ($1^{mol} = 12^{lit}$), à 9°........ $+0^{Cal},60$

$2C^6H^6O$ ($1^{éq} = 5^{lit}$) + PO^4Na^2H ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 9°........ $-1^{Cal},20$

D'après la première expérience, le phénol prend le troisième équivalent de base du phosphate tribasique; ce résultat est conforme à la théorie. La réaction doit, en effet, dégager, suivant les mesures directes, faites à la même température avec la base libre,

$$+7,9-7,3=+0^{Cal},6.$$

D'après la deuxième expérience, le phénol partage la base du phosphate bibasique. Le chiffre observé indique que le phénol prend environ le tiers de la base dans les conditions ci-dessus. En effet, le calcul, établi d'après les expériences directes de neutralisation, donnerait pour un déplacement total

$$11,6-7,9=+3^{Cal},7;$$

valeur absolue triple du nombre $1^{Cal},2$ observée directement.

Enfin, dans une troisième expérience calorimétrique, j'ai constaté que le phénate de potasse n'agit pas sensiblement sur le phosphate de soude bibasique : ce qui concorde d'ailleurs avec la première expérience.

Tous ces faits s'expliquent par la théorie générale, en remarquant que la chaleur de formation du phosphate de soude tribasique solide, calculée comme à l'ordinaire depuis le sel bibasique dissous et l'alcali dissous, est sensiblement nulle; de même d'ailleurs que celle des alcoolates solides. Il peut donc y avoir partage pour le cas du phosphate tribasique; tandis que les réactions sont totales, ou sensiblement, dans les deux cas extrêmes.

C'est toujours le même procédé de calcul et le même mode de prévision, confirmés de point en point par les expériences thermiques.

Il résulte de là que, si le phénate de potasse possédait des propriétés tinctoriales, il pourrait être employé en petite quantité pour mesurer la limite de saturation qui répond à la formation du phosphate bisodique; c'est-à-dire qu'*il accuserait l'acide phosphorique comme bibasique.*

2° Acides forts et acide phénique.

Le phénate de potasse, assimilé à une matière colorante, permettrait de titrer par essais alcalimétriques les acides chlorhydrique, acétique, sulfurique, tartrique, etc., les uns comme monobasiques, les autres comme bibasiques. En effet, le phénate de

potasse est à peu près complètement décomposé par les acides forts, dans ses dissolutions, d'après les expériences calorimétriques.

Il en résulte que le phénate sera décomposé, tant qu'il y aura une trace de ces acides libres; mais il serait reconstitué par l'addition du plus léger excès d'alcali excédant.

Cette décomposition totale, ou sensiblement, constatable en fait, est conforme à la théorie : en effet, la chaleur de formation des sulfates, chlorures, solides, etc., calculée comme plus haut, — c'est-à-dire en supposant l'acide et la base dissous et le sel solide, — atteint $+18^{Cal}$; celle même de l'acétate $+10^{Cal}$ environ; tandis que la chaleur de formation du phénate de potasse solide, calculée de même, ne s'élève pas au-dessus de $+1,1$. Le phénol ne saurait donc donner lieu à un partage notable avec les acides forts. Tout au plus pourrait-il en produire une trace avec l'acide acétique; à cause de quelque compensation due aux acétates acides, ainsi qu'il a été dit plus haut.

3° Acide borique et acide phénique.

Le phénate de potasse est également décomposé presque en totalité par l'acide borique dissous, d'après les mesures thermiques. En effet, j'ai trouvé

C^6H^5KO dissous $+ \frac{1}{2} B^2O^3$ dissous .... $+2^{Cal},2$

$\frac{1}{2} BO^4K^2$ dissous $+ C^6H^6O$ dissous .... $+0^{Cal},1$

D'où résulte, pour la différence calculée des chaleurs de neutralisation,

$$N - N' = +2,3.$$

Cette même différence, d'après les expériences directes, a été trouvée

$$10,0 - 7,8 = +2,2;$$

ce qui concorde.

Ainsi le partage de la base alcaline entre les acides borique et phénique ne saurait porter que sur de petites quantités, l'acide borique prenant toute la base, ou à peu près. Ceci s'explique comme à l'ordinaire, la chaleur de formation du borate solide paraissant surpasser celle du phénate.

4° Acide cyanhydrique et acide phénique.

Au contraire, la théorie indique et l'expérience vérifie que le phénate de potasse doit partager et partage en effet son alcali avec l'acide cyanhydrique.

C'est ce que montrent en fait les mesures que voici :

$$\left\{\begin{array}{ll} C^6H^5KO\,(1^{éq}=7^{lit})+CyH\,(1^{éq}=2^{lit}),\ \text{à}\ 9°,5 \ldots\ldots\ldots\ldots & -3^{Cal},22 \\ C^6H^6O\ \ (1^{éq}=5^{lit})+CyK\,(1^{éq}=4^{lit}),\ \text{à}\ 9°,2 \ldots\ldots\ldots\ldots & +1^{Cal},82 \end{array}\right.$$

$$N-N'=+5^{Cal},04.$$

On déduit de ces nombres la différence des chaleurs de neutralisation

$$N-N'=+5,04.$$

Or, d'après les mesures directes, on obtient

$$+7,9-2,9=+5^{Cal},0;$$

ce qui confirme les données ci-dessus.

Ainsi, il y a partage de la base entre les acides phénique et cyanhydrique. Or ce partage est encore prévu par la théorie, les deux sels dissous étant en partie décomposés par l'eau.

12. *Rôle de l'hélianthine* B *et de la phtaléine du phénol, dans l'acidimétrie.*

Ces faits étant acquis, nous pouvons en faire l'application aux matières colorantes, proposées pour l'étude du phénomène de la neutralisation, telles que l'hélianthine B et la phtaléine du phénol, matières dont le rôle et les propriétés, dans cet ordre de phénomènes, rappellent ceux du phénate de potasse.

En effet, les diverses circonstances observées avec le phénate de potasse correspondent précisément aux propriétés de l'hélianthine B, réactif propre à titrer :

Les acides chlorhydrique, acétique et chloracétique, ainsi que le bichromate de potasse, comme monobasiques;

Les acides sulfurique, tartrique, borique, phosphorique et phosphoreux, eomme bibasiques;

L'acide citrique, comme tribasique.

Les alcools vrais, glycérine, mannite, n'influent pas sur la réaction de la soude, en présence de cette matière colorante.

Au contraire, le phénol, la résorcine et l'acide cyanhydrique donnent des résultats intermédiaires : ils se comportent comme acides monobasiques avec ce réactif colorant; mais le virage s'opère peu à peu, surtout vers la limite.

La phtaléine du phénol, réactif incolore en solution acide, se comporte à peu près comme l'hélianthine B. Elle titre nettement :

Les acides chlorhydrique, acétique;

Elle accuse les acides sulfurique, tartrique, phosphorique, comme bibasiques; l'acide citrique comme tribasique.

Tandis qu'elle n'est pas modifiée par les alcools : glycérine, mannite, phénol;

Mais elle donne lieu à des virages progressifs avec les acides borique et cyanhydrique.

En un mot, l'hélianthine B et la phtaléine du phénol permettent de titrer tout acide tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide soit notable; précisément comme pourrait le faire le phénate de potasse (p. 370).

Observons enfin que les résultats obtenus avec ces deux corps et avec le phénate sont fort analogues, sans être absolument identiques : ce qu'ils ne sauraient être que pour des corps engendrant des sels de chaleur de formation identique et de même stabilité en présence de l'eau.

13. En résumé, la théorie thermique explique les propriétés diverses du tournesol, de la phtaléine et des hélianthines; elle montre l'analogie de leur rôle avec celui de certains composés chimiques, mieux connus et mieux définis par leurs réactions, aussi bien que par leurs propriétés calorimétriques, tels que le bichromate de potasse et le phénate de potasse. Elle indique en même temps l'existence possible de nombreux autres réactifs colorants, intermédiaires et même spécifiques pour certains acides, suivant l'ordre de grandeur relative de la chaleur dégagée, lors de leur combinaison avec les bases, et le degré de stabilité de ces mêmes combinaisons, tant principales que secondaires, en présence de l'eau.

§ 7. — Comparaison des résultats numériques obtenus dans l'étude de la neutralisation pour l'état dissous.

1. Passons en revue les relations numériques qui caractérisent la neutralisation des acides par les bases, dans l'état dissous; en

commençant par les cas où les trois corps, acide, base et sel, sont pareillement dissous. Les données sont contenues dans la troisième colonne des Tableaux. Elles se rapportent en général à une température voisine de 15° et à un état de dilution tel qu'un équivalent d'acide soit dissous dans 2^{lit} d'eau (110H²O environ); de même un équivalent de base, ce qui fait 4^{lit} environ pour un équivalent de sel. D'après cette définition, si les acides sont bivalents, leur molécule dissoute occupera 4^{lit} de liqueur, et elle exigera 4^{lit} de solution alcaline, pour former une molécule de sel. Pour les acides très peu solubles, tels que l'acide arsénieux ou l'acide carbonique, le volume d'eau est plus considérable et il doit être choisi tel que l'acide soit entièrement dissous, et même éloigné de la saturation : ce qui exige, par exemple, environ 50^{lit} à 60^{lit} de liqueur pour une molécule (2^{éq}) d'acide carbonique, CO^2.

De même pour les bases peu solubles, telles que la baryte ou la chaux : une molécule (2^{éq}) de cette dernière, par exemple, exigeant environ 20^{lit} à 25^{lit} de liqueur pour demeurer dissoute.

2. *Bases. Sels neutres.* — Faisons varier d'abord les bases unies avec un même acide.

Soit les sels neutres, formés à équivalents égaux. En général, toutes les bases fixes solubles dégagent sensiblement la même quantité de chaleur, en formant des sels solubles : ce que l'on peut vérifier avec la potasse, la soude, la lithine, l'oxyde de thallium, la chaux, la baryte, la strontiane.

Cependant, la chaleur de neutralisation des trois dernières bases (alcalino-terreuses) surpasse de 0,1 à 0,3 celle des alcalis proprement dits.

L'ammoniaque, alcali volatil, fournit des chaleurs de neutralisation inférieures, en moyenne, de 1,3 à celles des bases alcalines fixes; l'écart oscillant entre 1,0 et 1,6, et même 1,9. Ces derniers chiffres s'appliquent aux sels des acides faibles (sulfhydrique, cyanhydrique; bicarbonates, etc.); sels pour lesquels ils varient d'ailleurs avec la dilution.

3. *Oxydes insolubles.* — Si nous passons aux sels solubles formés par les oxydes insolubles, la chaleur de neutralisation n'est plus la même; mais la différence entre la chaleur de neutralisation d'un oxyde donné et celle des alcalis solubles, tels que la potasse, par un même acide fort, demeure sensiblement constante. Cette différence, N — N', présente les valeurs moyennes suivantes pour

un équivalent de base (lequel représente la moitié du poids moléculaire avec la plupart des oxydes métalliques). Ces valeurs suivent une marche décroissante dans la série des oxydes.

Magnésie : même valeur sensiblement que pour la potasse,

$$N - N' = 0.$$

Par exemple,

HCl dissous + KOH dissoute, dégage........	+13,7
2HCl dissous + $MgO.H^2O$ précipitée, dégage..	+27,4 ou +13,7 × 2
Oxyde de manganèse (MnO précipité).......	$N - N' = \frac{1}{2}$ 3,7 = 1,8
Oxyde ferreux (FeO précipité)..............	$\frac{1}{2}$ 6,0 = 3,0
Oxyde de cobalt (CoO précipité)..............	$\frac{1}{2}$ 6,3 = 3,1
Oxyde de nickel (NiO précipité)............	$\frac{1}{2}$ 4,8 = 2,4
Oxyde de zinc (ZnO précipité)..............	$\frac{1}{2}$ 7,7 = 3,8
Oxyde cuivrique (CuO précipité)............	$\frac{1}{2}$ 12,4 = 6,1
Oxyde de plomb (PbO précipité)............	$\frac{1}{2}$ 10,1 = 5,0
Oxyde d'argent (Ag^2O précipité).............	$\frac{1}{2}$ 16,9 = 8,5

On remarquera le rapprochement entre les oxydes de zinc, de fer, de nickel, de cobalt.

Les écarts sont un peu plus forts pour les combinaisons des oxydes métalliques avec les acides organiques monovalents, tels que les acides formique et acétique, sans atteindre cependant $1^{Cal},0$.

4. Ils s'accroissent surtout lorsqu'on essaye de déterminer la différence des chaleurs de neutralisation des divers acides unis aux sesquioxydes, bases faibles, et dont les sels sont dissociables par l'eau et fournissent dès lors des valeurs de N' variables.

Avec l'alumine (Al^2O^3 précipitée), la différence $N - N'$, rapportée à un équivalent de potasse KOH, est égale à 4,7 environ pour les chlorure, bromure, iodure et fluorure, et elle s'élève à 5,1 pour le sulfate.

Avec l'oxyde ferrique (Fe^2O^3 précipité), cette différence est de +8,1 pour le chlorure; +8,8 pour l'acétate; +10,0 pour le sulfate.

Avec l'oxyde chromique, elle varie suivant les états isomériques, étant de 6,8 pour l'oxyde normal, qui sature 6HCl; de 8,7 pour l'oxyde γ, qui sature 4HCl; et de 6,1 pour l'oxyde δ, qui est dans le même cas. Il est clair que, pour un tel oxyde, on ne saurait plus parler d'une loi fondée sur la constance des chaleurs de neutralisation.

Cette constance disparaît d'une façon complète pour certains

oxydes métalliques bivalents, tels que l'oxyde de cadmium et l'oxyde mercurique. En effet, avec l'oxyde de cadmium (CdO précipité), N — N', rapporté à KOH, présente les valeurs suivantes :

Pour HCl, AzO^3H et $\frac{1}{2}SO^4H^2$	+3,6 sensiblement.
Pour HBr	+2,9
Pour HI	+1,6

Avec l'oxyde de mercure (HgO), on a

Pour HCl	+ 4,2
Pour HBr	+ 0,0
Pour HCy	—14,0
Pour $C^2H^4O^2$	+ 5,1

Ces résultats accusent l'intervention de circonstances spécifiques pour les oxydes métalliques, dans les chaleurs de neutralisation rapportées à l'état dissous : circonstances dont l'influence est à peu près pareille pour la plupart des oxydes; tandis qu'elle manifeste des divergences avec quelques-uns, tels que les oxydes de mercure et de cadmium.

5. *Acides. Sels neutres.* — Examinons maintenant l'influence des composants acides sur la chaleur de neutralisation; celle-ci étant toujours envisagée dans les sels neutres solubles, formés à équivalents égaux.

Un premier groupe fournit des chaleurs de neutralisation presque identiques et égales à +13,7 environ, pour un équivalent des alcalis fixes solubles. Il comprend :

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, chlorique, bromique, azotique, parmi les acides monobasiques;

Les acides hyposulfurique, persulfurique, sélénieux, malonique, succinique, phtalique; l'acide chlorhydroplatinique $Pt.Cl^4.2HCl$ et l'acide chlorhydropalladique, parmi les acides bibasiques;

De même, l'acide ferrocyanhydrique (quadribasique).

Les chaleurs de neutralisation des divers oxydes insolubles sont aussi les mêmes sensiblement pour ces divers acides, toutes les fois que les sels formés sont solubles.

Les acides formique, acétique, benzoïque, glycollique, lactique, picrique, camphorique, tricarballylique, mellique et un grand nombre d'acides organiques monobasiques ou polybasiques, dans l'état de dissolution, fournissent également des valeurs qui ne comportent que de faibles différences, s'élevant à ±0,4.

Les acides perchlorique, iodique, sulfocyanique, chloracétique, trichloracétique, etc. (monobasiques), nitrobenzoïque, donnent des nombres voisins de +14,2. De même, les acides phosphoreux, pyrophosphoreux, oxalique, etc. (bibasiques).

Les écarts deviennent un peu plus notables et s'élèvent à 1,0 et jusqu'à 1^{Cal},5 en moins pour les acides malique, tartrique, citrique, oxybenzoïque.

Ils sont au contraire en excès pour l'acide fluorhydrique: +16,1; ce qui fait un écart de +2,4;

Pour l'acide sulfurique et sélénique : +15,7; c'est-à-dire +2,0 d'écart;

Pour l'acide sulfureux, lequel est un anhydride, on a +15,6;

Pour l'acide hypophosphoreux, +15,2.

Les acides phosphorique et arsénique donneraient lieu à la même observation, si l'on envisageait comme le sel normal celui qui renferme un équivalent de KOH pour une molécule d'acide (+14,7 à +15,0).

En somme, l'ensemble de ces acides embrasse une grande famille où la chaleur de neutralisation par les alcalis solubles oscille autour d'une valeur moyenne égale à 14,0 ± 2. Leurs sels neutres sont relativement stables en présence de l'eau et non influencés sensiblement par l'addition d'un excès de base, toutes les fois que leur fonction chimique est simple. Les lois d'Andrews s'observent approximativement pour ces acides, combinés aux diverses bases à l'état de sels neutres solubles, et la thermoneutralité s'y vérifie approximativement : ce qui fournit divers caractères expérimentaux propres à les définir.

La composition élémentaire de ces acides est d'ailleurs très variable, puisque cette famille comprend à la fois des hydracides simples et complexes (ferrocyanures), des oxacides généralement hydrogénés (c'est-à-dire hydratés), des phénols nitrés (acide picrique), dont la constitution est toute différente, et même un anhydride, l'acide sulfureux, dont l'hydrate normal est inconnu.

Il semble cependant que la constitution des sels normaux de tous ces acides soit similaire à l'état de dissolution.

En dehors de cette grande famille, qui comprend la plupart des acides connus, il convient d'énumérer les acides tels que leur chaleur de neutralisation, étant beaucoup moindre, les classe parmi les acides faibles. Au point de vue de la grandeur de cette quantité, on peut les ranger par catégories, telles que :

Les acides borique (+9,9) et carbonique dissous (+10,1). Ce

dernier est un anhydride; c'est-à-dire son union avec les bases, pour former des sels, répond à un double phénomène, savoir : le passage du type anhydride au type salin normal et la chaleur de neutralisation proprement dite ([1]);

Les acides hypochloreux et analogues (anhydrides dissous), dont la chaleur de neutralisation est représentée par +9,6;

Ainsi que l'acide azoteux (anhydride dissous) : +10,5;

L'acide hypoazoteux (+7,8), type particulier;

L'acide arsénieux dissous (+6,9 pour $\frac{1}{2}As^2O^3$ combiné avec NaOH), lequel est un anhydride;

L'acide éthylacétoacétique dissous (+7,4), type particulier;

L'acide phénique dissous (+8,0), dans lequel le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide est égal à l'unité;

Les acides sulfhydrique et sélénhydrique dissous, dont une molécule, H^2S ou H^2Se, dégage +7,7 en s'unissant, soit à 1 équivalent, KOH, soit à 2 équivalents de la même base : ce qui signifie que le sulfhydrate existe à peu près seul dans les solutions étendues;

L'acide cyanhydrique dissous, dont la chaleur de neutralisation par la potasse est de +2,95 seulement; mais avec des anomalies toutes spéciales pour l'oxyde de mercure, pour l'oxyde ferreux et divers autres oxydes métalliques. Ces derniers forment d'ailleurs des cyanures complexes, doués des propriétés des acides forts et qui en possèdent la chaleur normale de neutralisation.

Tels sont les résultats d'une comparaison complète entre les quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels neutres solubles.

6. *Précipités.* — Pour compléter cette étude, il conviendrait de comparer les quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels insolubles, c'est-à-dire précipités, avec les quantités de chaleur répondant aux sels solubles, ces dernières étant accrues de la valeur absolue de la chaleur de dissolution, c'est-à-dire rapportées à l'état solide. Cette comparaison donne lieu, en effet, à diverses remarques intéressantes, mais trop spéciales pour être développées ici : nos Tableaux fournissent, d'ailleurs, les données convenables. Je rappellerai qu'on ne saurait déduire avec certitude de cette comparaison la chaleur de dissolution réelle ou fictive des sels insolubles, à cause des changements successifs dans

([1]) Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 625.

l'état amorphe ou cristallisé et dans l'hydratation des précipités (*voir* les remarques présentées p. 341 et 328).

7. *Sels acides.* — La formation des sels acides, à l'état dissous, donne lieu à des observations très importantes pour la statique chimique des dissolutions salines, et il convient, en principe, de distinguer les sels acides monomoléculaires, c'est-à-dire formés en vertu de la saturation graduelle d'un acide polyvalent par une base monovalente, et les sels polymoléculaires, formés en vertu de l'union d'une molécule saline avec une ou plusieurs molécules acides. Cette distinction est essentielle : soit qu'il s'agisse d'un acide monobasique (fluorhydrates, chlorhydrates de chlorures, biacétates et triacétates, etc.), soit qu'il s'agisse d'un acide polybasique (quadroxalates).

Les sels acides, engendrés par l'union neutre du sel neutre d'une base bivalente avec un excès de l'acide même, monovalent ou bivalent, qui concourt à la formation dudit sel neutre, représentent également des combinaisons polymoléculaires. Cette distinction est surtout essentielle pour les acides gazeux. En effet, si l'on étudie avec soin les corps solides et les corps dissous, tels que les sels, on reconnaît que leurs propriétés physiques et chimiques tendent à établir qu'ils résultent fréquemment du groupement de plusieurs molécules.

L'existence des sels acides dans les dissolutions et leur rôle en statique chimique ont été exposés en détail dans mon *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 317, 584, 630, etc.; ainsi que dans les Mémoires que j'ai publiés sur les chromates (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. I, p. 100) et sur les déplacements entre l'acide fluorhydrique et les autres acides (en commun avec M. Güntz, même Recueil, 6e série, t. III, p. 355 à 368).

Je citerai également les combinaisons des sels halogènes du mercure avec les hydracides correspondants :

$HgCl^2$ $(\frac{1}{8})$ + $2HCl$ $(\frac{1}{2})$, dégage	+0,5
$HgBr^2$ $(\frac{1}{80})$ + $2HBr$ $(\frac{1}{2})$, dégage	+5,4
HgI^2 rouge + $4HI$ $(\frac{1}{2})$, dégage	+5,8

De même, les chlorures de platine et de palladium :

$PtCl^4$ dissous + $2HCl$ dissous	+5,2

Ce dernier ordre de combinaisons représente en réalité des acides complexes, formant des séries de sels doubles, compara-

bles aux sels de l'acide ferrocyanhydrique et analogues (*voir* t. II, p. 355, 358, 385, etc.). Mais il ne paraît pas utile d'y insister ici davantage; les valeurs numériques qui les composent figurant dans les Tableaux du présent Ouvrage.

8. *Sels basiques.* — Il peut exister aussi, au sein des dissolutions des sels basiques, engendrés en raison de la fonction mixte des acides : les acides-alcools par exemple, formant, avec les bases monovalentes, d'une part, des sels normaux, monobasiques, répondant à la fonction acide, et, d'autre part, des sels bibasiques, où la fonction d'alcool est cumulée avec la précédente. J'ai développé plus haut la théorie thermique des fonctions acides mixtes (p. 354).

Les sels basiques résultent encore du caractère bivalent d'une base telle que la chaux, l'oxyde de plomb, l'oxyde de zinc, unie avec un acide monovalent, tel que l'acide azotique ou l'acide acétique, et produisant des sels basiques, solubles et stables.

On en trouvera la mention dans le présent Ouvrage (t. II, et Tableaux). La principale remarque qui résulte de leur étude, c'est que, dans l'état dissous, la chaleur dégagée par l'addition de l'oxyde au sel neutre est faible ou nulle.

9. *Sels doubles.* — Il convient enfin de rappeler brièvement l'existence des sels doubles. Ces sels peuvent être formés en vertu de deux principes différents, à savoir : en vertu de la polyvalence des acides (ou des bases), ou bien par addition moléculaire. Leur existence peut être constatée à l'état cristallisé et séparé de l'eau suivant qu'elle se manifeste ou non au sein des dissolutions. Mais, quelle qu'en soit l'origine, les sels doubles appartiennent à deux catégories distinctes, au point de vue thermique. En effet, il arrive le plus souvent qu'ils ne se manifestent que par des indices légers ou nuls dans les dissolutions. En d'autres termes, le mélange des deux sels simples composants, et préalablement dissous, ne donne souvent lieu qu'à des effets thermiques insignifiants : ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on mélange une solution de chlorure de potassium avec une solution de chlorure de magnésium. Et cependant, il est facile de constater alors l'existence de sels doubles cristallisés et bien caractérisés. De même lorsqu'on mélange une solution de sulfate de potasse avec une solution de sulfate d'alumine, mélange qui fournit l'alun par évaporation.

Dans d'autres cas, au contraire, le mélange des deux solutions donne lieu à des effets thermiques notables, qui démontrent la

formation des sels doubles, susceptibles d'ailleurs d'être isolés à l'état solide. Ces faits s'observent avec de nombreux sels métalliques; par exemple, avec les sels de mercure [1] :

$2KCl(\frac{1}{2}) + HgCl^2(\frac{1}{8})$, dégage....................	+ 0,78
$2KBr(\frac{1}{2}) + HgBr^2(\frac{1}{80})$, dégage....................	+ 2,3
$2KCy(\frac{1}{2}) + HgCy^2(\frac{1}{8})$, dégage....................	+12,4

Ces phénomènes répondent à la formation de types salins particuliers. Il est clair qu'ils mettent complètement en défaut la règle de la thermoneutralité saline.

§ 8. — Formation thermique des sels rapportés à l'état solide. Données numériques.

J'ai proposé de prendre l'état solide comme terme de comparaison des réactions chimiques, parce que cet état élimine l'influence du dissolvant, influence étrangère à la constitution même des composés une fois formés, et que l'on fait intervenir à tort dans les considérations générales de Mécanique chimique, relatives à la combinaison et à la décomposition directes. En effet, la présence d'un dissolvant met en jeu dans l'équilibre des systèmes une complication qui lui est étrangère en principe, telle que l'action propre de l'eau employée comme menstrue. C'est cette complication parasite qui rend insuffisantes les comparaisons tirées des chaleurs de neutralisation, déterminées pour l'état dissous.

Sans doute la connaissance de ces dernières quantités est indispensable pour l'étude d'un grand nombre de phénomènes; mais elle ne définit suffisamment ni les forces relatives des acides et des bases, ni les conditions déterminantes de leurs actions réciproques, même dans l'état dissous.

La même observation s'applique aux considérations fondées sur les théories de dissociation électrolytique, ou de tension superficielle; considérations dont je ne prétends d'ailleurs nullement contester l'importance. Mais on y fait intervenir des notions très particulières, introduites par la présence du dissolvant et qui ne sont pas applicables à la grande majorité des phénomènes chimiques. Ce qui a porté surtout l'attention sur les chaleurs de neu-

---

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 201 (*voir* le t. II, p. 353, 355, 362 et suiv. du présent Ouvrage).

tralisation, c'est la facilité avec laquelle on les mesure d'un seul coup, en quelque sorte.

Au contraire, les notions de mécanique moléculaire, tirées de la Thermochimie et rapportées à l'état solide, exigent des expériences plus nombreuses, telles que les mesures des chaleurs de dissolution des acides, des bases et des sels. Mais aussi elles présentent un caractère plus général que les notions empruntées à l'état de dissolution. Elles offrent, en outre, cet avantage d'éliminer les influences individuelles, d'ordre physique, attribuables à la diversité des états gazeux ou liquide et à la combinaison proprement dite des corps avec le dissolvant. Enfin, l'influence due aux variations de température se trouve à peu près écartée dans l'étude des réactions rapportées à l'état solide, tant qu'on n'opère pas entre des intervalles trop étendus ([1]).

Depuis l'époque où j'ai signalé l'intérêt de ce nouveau mode de comparaison en Mécanique chimique, il y a une vingtaine d'années, les recherches et les déterminations numériques inspirées par ces idées se sont multipliées. Elles ont été étendues aux acides de diverses basicités et de diverses fonctions; aux phénates, aux alcoolates, aux composés amidés, aux bases elles-mêmes; tant par la suite de mes propres travaux que par celle des expériences de M. de Forcrand principalement et de M. Massol, de M. Joly, de M. Louguinine, de M. Güntz, de M. Alexéieff, de M. Colson, de M. Petit, de M. Matignon, de M. Varet, de M. Léo Vignon et d'autres savants encore, travaillant les uns dans mon laboratoire, les autres dans des Facultés et Universités françaises et étrangères. Ces travaux se trouvent aujourd'hui dispersés et comme perdus dans une multitude de Recueils scientifiques et ils demeurent presque inconnus de la plupart des chimistes et des physiciens, et surtout des mathématiciens, qui construisent *a priori* des théories chimiques. C'est pourquoi le moment me paraît venu de résumer, dans un travail d'ensemble, les résultats de ces habiles et patients observateurs.

1. La réaction générale qui définit la formation des sels neutres est représentée par la formule équivalente suivante :

$$RH + MOH = RM + H^2O,$$

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 44.



formule relative aux acides et aux bases monovalents. Il suffit de la doubler pour les acides ou les bases bivalents, de la tripler pour les acides ou les bases trivalents, etc. Les sels acides des acides polyvalents sont également représentés par cette formule convenablement modifiée :

$$SO^4H^2 + 2KOH = SO^4K^2 + 2H^2O$$
$$SO^4H^2 + (CaO.H^2O) = SO^4Ca^2 + 2H^2O$$
sulfate neutre.

$$SO^4H^2 + KOH = SO^4KH + H^2O$$
sulfate acide.

On va donner la liste des chaleurs de formation qui ont pu être calculées jusqu'ici, d'après des données expérimentales, pour l'état solide des quatre corps intervenant dans la formule fondamentale.

Nous commencerons par les acides proprement dits, monobasiques, bibasiques, tribasiques; puis nous examinerons les alcoolates, phénates et congénères; enfin, les sels des acides à fonction complexe.

Acides monobasiques proprement dits.

1. — TABLEAU.

	Azotates.	Formiates.	Acétates.	Benzoates.	Glycollates (acide alcool).	Picrates.
KOH	+ 42,3	+ 25,8	+ 21,7	+ 22,4	+ 26,4	+ 29,0
NaOH	+ 35,9	+ 22,8	+ 17,2	+ 17,4	+ 24,5	+ 24,2
LiOH	+ 27,2	»	»	»	»	»
TiOH	+ 28,4	»	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$CaO.H^{2}O	+$\frac{1}{2}$42,6 ou 21,3	+$\frac{1}{2}$27,0 ou 13,5	+$\frac{1}{2}$21,2 ou 10,6	+$\frac{1}{2}$15,8 ou 7,9	+$\frac{1}{2}$26,8 ou 13,4	+$\frac{1}{2}$17,0 ou 8,5
$\frac{1}{2}$SrO.H^{2}O	+$\frac{1}{2}$59,0 ou 29,5	$\frac{1}{2}$34,0 ou 17,0	$\frac{1}{2}$29,5 ou 11,7	»	$\frac{1}{2}$36,0 ou 18,0	$\frac{1}{2}$25,8 ou 12,9
$\frac{1}{2}$BaO.H^{2}O	+$\frac{1}{2}$63,2 ou 31,6	$\frac{1}{2}$37,9 ou 19,0	$\frac{1}{2}$30,3 ou 15,1	»	$\frac{1}{2}$40,1 ou 20,1	$\frac{1}{2}$30,1 ou 15,5
$\frac{1}{2}$MgO.H^{2}O	»	»	»	»	$\frac{1}{2}$18,8 ou 9,4	$\frac{1}{2}$ 1,8 ou 0,9
$\frac{1}{2}$MnO.H^{2}O	»	$\frac{1}{2}$15,3 ou 7,6	$\frac{1}{2}$ 8,1 ou 4,0	»	»	»
$\frac{1}{2}$ZnO.H^{2}O	»	$\frac{1}{2}$12,4 ou 6,2	$\frac{1}{2}$ 6,5 ou 3,2	»	$\frac{1}{2}$14,0 ou 7,0	—$\frac{1}{2}$ 2,6 ou —1,3
$\frac{1}{2}$CuO.H^{2}O	»	$\frac{1}{2}$11,0 ou 5,5	$\frac{1}{2}$ 8,4 ou 4,2	»	$\frac{1}{2}$12,6 ou 6,3	—$\frac{1}{2}$ 0,3 ou —0,15
$\frac{1}{2}$(PbO + H^{2}O sol.)	+$\frac{1}{2}$40,5 ou 20,2	$\frac{1}{2}$20,7 ou 10,3	$\frac{1}{2}$11,5 ou 5,7	»	$\frac{1}{2}$16,6 ou 8,3	+$\frac{1}{2}$ 8,4 ou 4,2
$\frac{1}{2}$(HgO + H^{2}O sol.)	»	»	$\frac{1}{2}$ 8,1 ou 4,0	»	»	—$\frac{1}{2}$ 3,9 ou —2,0
$\frac{1}{2}$(Ag^{2}O + H^{2}O sol.)	+ 18,7	»	+ 8,0	»	»	»

Donnons encore des valeurs isolées, relatives à divers acides à fonction simple :

Iodate.........	IO^3K : +31,4	»	»
Chloracétate...	$C^2Cl^3KO^4$:+26,6	»	»
Propionates....	$C^6H^5KO^4$:+24,4—F(1)	$C^6H^5NaO^4$:+22,2—F	$\frac{1}{2}(C^6H^5O^4)^2Ba$:+17—F
Butyrate.......	»	$C^8H^7NaO^4$:+21,7—F	»
Valérate ordinaire........	»	$C^{10}H^9NaO^4$:+18.5—F	»
Triméthylacétate	$C^{10}H^9KO^4$:+20,4	»	»
Cuminate......	»	$C^{20}H^{11}NaO^4$:+13,6	»

2. Comparons d'abord les différents métaux, c'est-à-dire les hydroxydes ou bases correspondantes, unies avec un même acide. La chaleur de formation, comptée depuis l'acide et la base normaux, suit en général une marche régulière et décroît suivant l'ordre ordinaire de la classification des métaux.

Ainsi les sels de potassium l'emportent sur les sels de sodium, soit de $+6^{Cal},3$ pour les azotates, qui répondent à l'acide le plus énergique; tandis que la différence est en moyenne de $+4^{Cal},7$ pour les acétates, benzoates, picrates. Elle tombe à $+3^{Cal},0$ pour les formiates, à $+2^{Cal},2$ pour les propionates, à $+1^{Cal},9$ pour les glycollates. Entre les sels de sodium et les sels de lithium, il y a décroissance, et plus encore pour les sels de thallium. De même entre les sels de sodium et ceux de baryum.

Les sels de baryte, rapportés au demi-poids atomique, l'emportent en moyenne de 2^{Cal} environ sur les sels de strontiane : lesquels surpassent eux-mêmes dans une proportion bien plus forte les sels de calcium, soit $+8^{Cal}$ pour les azotates, $+3^{Cal},5$ pour les formiates, $+4^{Cal},2$ pour les acétates, $+4^{Cal},6$ pour les glycollates, $+4^{Cal},4$ pour les picrates : en moyenne, une différence voisine de 4^{Cal} pour les sels organiques.

Les oxysels de calcium sont d'ailleurs des sels moins saturés chimiquement que ceux de baryum ou de strontium : car ils forment avec l'eau des hydrates plus stables et produits avec un plus grand dégagement de chaleur. Ils conservent donc, dans une constitution chimique semblable, une tendance plus grande à former des combinaisons ultérieures.

Enfin, si nous rapprochons les sels monobasiques des métaux

(1) F, chaleur de fusion de l'acide.

alcalins et ceux des métaux alcalino-terreux, nous observons que la formation des sels de sodium surpasse dans tous les cas connus celle des sels de baryum, et par conséquent de strontium et de calcium. L'écart, rapporté à un équivalent, entre le sodium et le baryum est de $+4^{Cal},6$ pour les azotates, $+3^{Cal},9$ pour les formiates, $+2^{Cal},0$ pour les acétates, $+5^{Cal},2$ pour les propionates, $+4^{Cal},4$ pour les glycollates, $+8^{Cal},7$ pour les picrates; c'est-à-dire voisin de $4^{Cal},0$ pour la plupart des sels des acides gras.

Ces excès thermiques, — observés soit dans la comparaison des sels alcalins avec les sels alcalino-terreux, soit dans la comparaison de ces derniers entre eux, — sont corrélatifs avec l'énergie plus ou moins grande mise en jeu dans la combinaison de l'eau avec les hydroxydes; c'est-à-dire avec leur tendance à former des hydrates secondaires, plus ou moins facilement dissociables. Ces hydrates traduisent un degré moins avancé dans la saturation totale, c'est-à-dire une tendance plus grande à former des combinaisons ultérieures.

Les mêmes remarques sont applicables aux sels des métaux proprement dits. Le magnésium représente, comme toujours, la transition, la chaleur de formation des sels de ce métal, dans les deux cas étudiés, étant inférieure à celle des sels de calcium, soit de 4^{Cal} pour les glycollates et de $8^{Cal},6$ pour les picrates. La tendance si marquée des sels magnésiens à former des sels basiques, en présence de l'eau, n'a pas permis jusqu'ici d'en étudier d'autres, dans le groupe des acides monobasiques.

Le manganèse vient ensuite, étant inférieur au calcium de $5^{Cal},6$ dans les formiates, de $6^{Cal},5$ dans les acétates.

Les oxydes de zinc et de cuivre sont un peu inférieurs à celui du manganèse, quoique avec des valeurs voisines; ils sont inférieurs de 6^{Cal} à 8^{Cal} aux sels de chaux.

L'oxyde de mercure (dans les oxysels) se rapproche des précédents.

L'oxyde de plomb, au contraire, surpasse les autres oxydes métalliques, étant inférieur seulement de 3^{Cal} à 5^{Cal} au calcium; circonstance qui semble liée avec la saturation propre plus avancée de ses sels, lesquels cristallisent, pour la plupart, à l'état anhydre en présence de l'eau. Aussi l'oxyde de plomb est-il une base plus forte que la plupart des oxydes métalliques.

Les mêmes remarques s'appliquent à l'oxyde d'argent, qui donne des valeurs voisines des sels de plomb et des sels pareillement anhydres.



Tels sont les résultats observés dans la comparaison des diverses bases, lors de la formation thermique des sels solides. On voit qu'ils traduisent une tendance générale et une inégalité thermique, qui ne change guère de signe dans la série; au moins pour les oxysels. Mais il n'est pas possible d'exprimer cette tendance par des coefficients numériques, ou modules de substitution absolument déterminés.

Cette tendance et cette inégalité ne sont pas en relation avec les poids moléculaires des bases ou des acides, ni avec la valence mono ou biatomique des bases. Ils sont, au contraire, dans une relation incontestable avec l'aptitude des bases et des sels à former des hydrates secondaires, plus ou moins stables. Mais il convient d'observer que cette aptitude n'est pas la cause des différences observées; attendu que les nombres représentatifs de la formation des sels dans l'état solide sont indépendants de la combinaison des sels, des acides ou des bases avec l'eau. C'est, au contraire, l'aptitude à former des hydrates, qui paraît être la conséquence des relations thermiques observées dans la formation des sels solides, et indépendamment de l'action des dissolvants.

3. Les relations que je viens d'exposer ont été constatées pour l'état solide de tous les corps réagissants; mais il suffit de réfléchir pour reconnaître que les différences thermiques observées sont indépendantes de l'état même des acides, gazeux, liquide, solide ou dissous, aussi bien que de l'état physique de l'eau éliminée; pourvu que cet état soit le même dans la série des sels du même acide. Elles ne dépendent, en réalité, que de l'état solide des bases et de celui des sels comparés.

Nous pouvons dès lors poursuivre ces comparaisons et les étendre à d'autres groupes de sels et constater ainsi les différences suivantes dans la formation thermique des sels des acides monobasiques gazeux ou liquides, pour lesquels la chaleur de formation a été mesurée dans un semblable état.

Il s'agit ici des chaleurs de substitutions entre les bases.

Substitution des hydroxydes solides les uns aux autres dans les sels solides; chaleur dégagée.

Bases substituées.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Fluorures.	Cyanures.	Azotates (comme comparaison).
Oxyde de K^2 substitué à Na^2....	+11,8	+15,2	+18,4	+17,0	+10,4	+12,6
» Na^2 à Li^2............	+27,2	+31,0	+25,0	»	»	+18,0
» Na^2 à Tl^2...........	+ 8,0	— 1,8	—12,8	»	»	»
» Na^2 à Ba...........	+13,5	+15,6	»	—11,5	+11,6	+ 9,1
» Na^2 à Ca...........	+36,0	+35,1	»	»	»	»
» Ba à Sr...	+ 9,5	+10,4	»	— 1,4	»	+ 4,4
» Sr à Ca.............	+13,1	+15,1	»	+ 5,7	»	+16,2
» Ca à Mg............	+21,6	+23,4	+25,7	+ 9,9	»	»
» Ca à Mn............	+ 5,8	»	»	»	»	»
» Ca à Fe.............	+10,0	»	»	»	»	»
» Ca à Co.............	+10,7	»	»	»	»	»
» Ca à Ni.............	+10,1	»	»	»	»	»
» Ca à Zn.............	+ 9,4	+ 3,0	— 5,5	»	Na^2 à Zn : +10,1	»
» Ca à Cd.............	— 3,5	—14,7	—21,9	»	Na^2 à Cd : + 5,2	»
» Ca à Cu.............	+ 9,6	— 0,1	»	»	»	»
» Ca à Cu^2............	+ 5,7	»	—20,1	«	»	»
» Ca à Pb.............	— 9,8	—20,8	—28,3	+15,0	»	+ 2,1
» Ca à Hg............	— 8,5	—24,3	—43,2	»	Na^2 à Hg : — 7,4	»
» Ca à Ag^2............	—27,7	—45,1	—60,7	+29,0	»	+24,2
» Na^2 à Ag^2...........	+ 8,4	— 4,0	—19,6	+21,8	—16,4	+53,9
» Ca à Pd.............	+ 6,6	— 9,2	—33,6	»	Na^2 à Pd : —18,8	»
» Ca à $\frac{1}{3}$Al............	+44,1	+45,9	+41,1	»	»	»
» Ca à $\frac{1}{3}$Cr............	+26,4	»	»	»	»	»
» Ca à $\frac{1}{3}$Fe......	+23,5	»	»	»	»	»

D'après ces nombres, dans la série des hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, l'ordre de grandeur des chaleurs de substitution est le même que pour les oxysels, et spécialement pour les azotates; sauf deux anomalies, l'une relative au thallium, métal analogue au plomb, l'autre aux fluorures de baryum et de strontium, qui accusent le caractère spécial de l'acide fluorhydrique; les sels terreux de ces acides étant insolubles et anhydres, par opposition aux chlorures, bromures, iodures de mêmes métaux. Les caractères chimiques particuliers des acides, dans leur union avec les bases, se traduisent ainsi par leurs chaleurs de neutralisation.

Pour les oxydes des métaux proprement dits, j'ai pris comme terme de comparaison l'hydroxyde de calcium, moins éloigné des oxydes métalliques que la soude, d'après sa constitution. Le groupe fer (protosels), cobalt, nickel, zinc et cuivre (sels cuivriques), donne des valeurs de substitution presque égales.

L'oxyde de cadmium, au contraire, s'écarte tout à fait de l'oxyde de zinc; sa chaleur de combinaison avec les hydracides, dans tous les cas, surpassant notablement celle de l'oxyde de zinc, et même, pour les hydracides proprement dits, celle de l'hydrate de calcium. Rappelons que ce caractère coïncide avec l'aptitude du cadmium à former des chlorure, bromure, iodure anhydres et cristallisables; aptitude opposée à la tendance des sels de la série dite magnésienne, et même des sels alcalino-terreux, à former des hydrates stables.

Sous ce rapport, le cadmium se rapproche du plomb. La chaleur de formation des sels haloïdes de ce dernier métal surpasse celle des sels de cadmium, et *a fortiori* celle des sels de chaux correspondants; à l'exception du fluorure, lequel précisément ne forme pas d'hydrate stable et se rapproche des sels de plomb par son insolubilité.

Les mêmes phénomènes sont accusés pour les sels haloïdes du mercure et, plus encore, de l'argent.

Avec ce dernier métal, il y a inversion, même pour la soude, vis-à-vis des acides bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique; tandis que le fluorure contraste avec les chlorure, bromure, iodure, par sa solubilité et par la petitesse relative de sa chaleur de formation. Vis-à-vis de l'acide cyanhydrique, la soude elle-même est surpassée par les oxydes de mercure et d'argent.

Les sesquioxydes sont les plus faibles de toutes les bases, dans la formation de leurs sels haloïdes anhydres; l'alumine surtout, qui

est surpassée même par l'oxyde ferrique. Mais cette dernière inégalité ne subsisterait pas pour les sels dissous.

4. Il convient maintenant de comparer la substitution des différents acides monobasiques normaux les uns aux autres, vis-à-vis d'une même base, les acides étant envisagés dans l'état solide.

A ce point de vue, l'acide azotique l'emporte sur tous les autres oxacides, quelle que soit la base à laquelle il est combiné; l'excès de la chaleur de formation des azotates sur les formiates, par exemple, variant d'ailleurs de +16,7 (sels de K) à +8,2 (sels de Ca), c'est-à-dire ne répondant pas à un module constant. L'acide formique et l'acide glycollique viennent ensuite, d'après les chaleurs de formation de leurs sels terreux et métalliques; lesquelles, en outre, sont fort voisines entre elles.

L'iodate de potasse offre aussi une valeur considérable; mais aucun autre iodate n'a été étudié thermiquement, et l'insolubilité des iodates terreux et métalliques les écarte des azotates et des sels organiques correspondants, formés par des acides monobasiques.

Les acétates, benzoates, propionates, butyrates, valérates ont des chaleurs de formation très voisines; comme il convient à des acides de constitution chimique aussi semblable. Mais leur chaleur de formation est inférieure de 2^{Cal} à 4^{Cal} à celle des formiates et glycollates. Cette différence doit être attribuée, pour les glycollates, à la substitution de HO à H. Pour les formiates, elle est due, sans doute, à la dose considérable d'oxygène contenue dans le premier terme des séries homologues.

Le cuminate de soude est notablement inférieur à son homologue inférieur, le benzoate.

Les acides isomères, valérique et triméthylacétique, donneraient des chaleurs de formation sensiblement différentes.

On remarquera que les substitutions électronégatives tendent à exalter le caractère acide. Telle est la substitution de H^2O à H^2 (ou de l'hydroxyle HO à H, ce qui est la même chose).

Soient les sels Na :

			Sels Ca.
Acétate	$C^2H^3NaO^2$	+ 17,2	$\frac{1}{2}$21,2 ou +10,6
{ Glycollate	$C^2H^3NaO^3$	+ 24,5	$\frac{1}{2}$26,8 ou +13,4
{ Oxyglycollate	$C^2H^3NaO^4$	+ 26,6	$\frac{1}{2}$31,2 ou +15,6
{ Benzoate	$C^7H^5NaO^2$	+ 17,5	
{ Oxybenzoate (ortho)	$C^7H^5NaO^3$	+ 19,7	

De même la substitution chlorée :

Acétate	$C^2H^3NaO^2 + 17,2$
Chloracétate	$C^2Cl^3NaO^2 + 26,6$

Nous retrouverons ce phénomène avec l'acide malonique bibromé, dans l'ordre des acides bibasiques.

Cette substitution change même le caractère des phénols, qu'elle transforme en acides véritables.

De même la substitution nitrée :

Benzoate	$C^7H^5NaO^2 + 17,5$
Nitrobenzoate ortho	$C^7H^4(AzO^4)NaO^2 + 18,1$
» para	» $+18,5$
» méta	» $+19,4$
Cuminate	$C^{10}H^{11}NaO^2 + 13,6$
» nitré	$C^{10}H^{10}(AzO^4)NaO^2 + 16,7$

Le caractère de cette dernière substitution est surtout exalté dans les phénols, qu'elle transforme en acides véritables, comme le montrent les observations relatives à l'acide picrique. Ce dernier offre d'ailleurs des phénomènes spéciaux.

Les sels de potassium et de sodium de l'acide picrique l'emportent un peu sur les formiates correspondants; les picrates de baryte, de chaux, de strontiane et même de plomb ont des valeurs voisines des acétates; tandis que les sels de zinc, de cuivre et de mercure ont des valeurs bien plus faibles. Il n'existe pas, entre les sels de cet acide et ceux des acétates, le même parallélisme thermique que l'on observe entre les sels des divers acides gras.

En résumé, l'affinité inégale des divers acides, pour une même base, et l'affinité inégale des diverses bases, pour un même acide, se traduisent nettement dans la chaleur de formation des sels à l'état solide : état dans lequel n'interviennent ni l'action physico-chimique du dissolvant, ni sa combinaison propre avec les sels dissous. En outre, les valeurs précédentes sont applicables au même titre aux bases solubles, telles que les alcalis, et aux bases insolubles, telles que les hydroxydes métalliques; aux acides solubles, tels que l'acide acétique, et aux acides insolubles, ou presque insolubles, tels que l'acide cuminique; enfin aux sels solubles, tels que ceux de potassium, et aux sels insolubles, tels que ceux d'argent. Le mode de comparaison établi par cette voie offre donc un caractère bien plus grand de généralité que les chaleurs de neutralisation déter-

minées sur des systèmes dissous. Observons en outre que, lorsqu'on opère en présence de l'eau, il convient de compléter la discussion des équilibres par une considération qui est indépendante de la formation des sels proprement dits, à savoir l'existence des hydrates stables et instables, dissociés et non dissociés, que les acides, les bases et les sels constituent, en se combinant avec l'eau elle-même. Poursuivons l'application de ces idées.

II. — Acides bibasiques proprement dits.

1. Le Tableau suivant réunit les valeurs connues, relatives à la chaleur de formation dans l'état solide des quatre corps, composants et composés, pour les sulfates, les oxalates, les malonates, et divers acides, pour lesquels on n'a étudié qu'un petit nombre de sels. Ils comprennent les sels bibasiques normaux et leurs sels monobasiques, autrement dits sels acides.

TA

Acides bibasiques. — Sels neutres

	Sulfates.	Phosphites.	Oxalates (¹).
$2KOH$	+82,5 ou +41,3 × 2	» »	+58,9 ou +29,5 × 2
KOH	» +48,7	» »	» +35,2
$2NaOH$	+70,2 ou +35,1 × 2	+41,7 ou +20,8 × 2	+53,2 ou +26,6 × 2
$NaOH$	» +43,6	» +24,2	» +28,4
$2LiOH$	+56,5 ou +28,3 × 2	» »	» »
$LiOH$	» »	» »	» »
$CaO.H^2O$	+49,3 ou +24,7 × 2	» »	+40,7 ou +20,4 × 2
$SrO.H^2O$	+60,4 ou +30,2 × 2	» »	+45,9 ou +23,0 × 2
$BaO.H^2O$	+66,8 ou +33,4 × 2	» »	+44,4 ou +22,2 × 2
$MgO.H^2O$	+32,4 ou +16,2 × 2	» »	» »
$MnO.H^2O$	+32,0 ou +16,0 × 2	» »	+29,3 ou +14,7 × 2
$ZnO.H^2O$	+23,5 ou +11,7 × 2	» »	+25,7 ou +12,9 × 2
$CdO.H^2O$	+33,1 ou +16,5 × 2	» »	» »
$CuO.H^2O$	+22,5 ou +11,3 × 2	» »	» »
$PbO + H^2O$ sol.	+43,4 ou +21,7 × 2	+18,5 ou + 9,2 × 2	+28,6 ou +14,3 × 2
$2TlOH$	+59,0 ou +29,5 × 2	» »	» »
$HgO + H^2O$ sol.	+22,2 ou +11,1 × 2	» »	+14,5 ou + 7,3 × 2
$Hg^2O + H^2O$ sol.	+30,0 ou +15,0 × 2	» »	» »
$Ag^2O + H^2O$ sol.	+38,6 ou +19,3 × 2	» »	+22,8 ou +11,4 × 2

(¹) Les oxalates insolubles renferment souvent de l'eau de cristallisation, dont la combinaison déve
sels organiques insolubles.

BLEAU.

bibasiques; sels acides monobasiques.

Malonates.		Tartronate (acide alcool).		Malate (acide alcool).		Tartrate (acide dialcool).	
+48,2 ou	+24,1 × 2	+54,8 ou	+27,4 × 2	+47,0 ou	+23,5 × 2	+53,2 ou	+26,6 × 2
»	+28,7	+31,4	»	+29,6	»	»	+35,0
+41,4 ou	+20,7 × 2	+48,9 ou	+25,5 × 2	+41,9 ou	+22,0 × 2	+45,8 ou	+22,9 × 2
»	+25,9	»	»	+21,9	»	»	+26,0
						(KOH+NaOH : +49,6)	
+31,6 ou	+15,8 × 2	»	»	»	»	»	»
»	+17,5	»	»	»	»	»	»
+20,5 ou	+10,3 × 2	+33,4 ou	+16,7 × 2	»	»	»	»
+32,1 ou	+16,1 × 2	»	»	»	»	»	«
+31,3 ou	+15,7 × 2	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
+10,0 ou	+ 5,0 × 2	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
+18,8 ou	+ 9,4 × 2	»	»	»	»	+ 9,4 ou	+ 4,7 × 2

loppe une certaine quantité de chaleur, qu'il conviendrait de compter séparément. De même, les autres

Voici des valeurs isolées, que je donne pour compléter ces listes :

Pyrophosphite	$P^2O^5Na^2H^2$ + 28,9 ou + 14,5 × 2	»
Malonates bibromés	$C^3Br^2K^2O^4$ + 69,0 ou + 34,5 × 2	»
	$C^3Br^2KHO^4$ + 37,0	»
Succinates	$C^4H^4K^2O^4$ + 46,2 ou + 23,1 × 2	$C^4H^4Na^2O^4$ + 39,8 ou + 19,9 × 2
	$C^4H^5KO^4$ + 26,2	$C^4H^5NaO^4$ + 20,1
Isosuccinates	$C^4H^4K^2O^4$ + 49,1 ou + 24,6 × 2	$C^4H^4Na^2O^4$ + 40,5 ou + 20,3 × 2
	$C^4H^5KO^4$ + 28,2	»
Pyrotartrates	$C^5H^6K^2O^4$ + 44,8 ou + 22,4 × 2	»
	$C^5H^7KO^4$ + 24,6	»
Glutarates	$C^5H^6K^2O^4$ + 44,6 ou + 22,3 × 2	»
	$C^5H^7KO^4$ + 26,6	»

Phtalates.

	$C^8H^4Na^2O^4$.	Pb (¹).	Ag^2 (²).
Ortho	+ 41,9 ou + 22,0 × 2	+ 11,1 ou + 5,6 × 2	+ 12,2 ou + 6,1 × 2
Méta	+ 40,4 ou + 20,2 × 2	+ 8,2 ou + 4,1 × 2	+ 9,9 ou + 5,0 × 2
Para	+ 39,1 ou + 19,6 × 2	+ 9,4 ou + 4,7 × 2	+ 13,2 ou + 6,6 × 2

(¹) Depuis $PbO + H^2O$ sol.
(²) Depuis $Ag^2O + H^2O$ sol.

2. Comparons les différences thermiques relatives aux divers hydroxydes, en parlant d'abord des sels neutres bibasiques normaux.

La chaleur de formation, comptée depuis l'acide et la base, suit la même marche générale que dans la série des sels monobasiques. Ainsi les sels de potassium l'emportent sur ceux de sodium; l'écart étant de 3 à 4^{Cal} par équivalent pour les sels organiques, et de 6,1 pour les sulfates : sensiblement comme pour les azotates. Entre les sels de sodium et de lithium, on observe à peu près le même écart (de 7^{Cal} à 5^{Cal}) que pour les azotates. La chaleur de formation, rapportée aux poids équivalents, baisse également du sodium au baryum; malgré la prépondérance apparente, due à l'insolubilité des sels de cette dernière base.

Les sels de baryum et de strontium ont des valeurs voisines, mais notablement plus fortes que celles du calcium.

La magnésie vient après, pour les sulfates comme pour les sels monobasiques, avec des valeurs voisines de celles des sulfates de manganèse et de cadmium; ceux de cuivre, de zinc et de mercure sont voisins.

Les sulfates d'argent et de plomb les surpassent, en se rapprochant du sel de calcium, précisément comme avec les azotates. Cette relation entre les sels de plomb et d'argent s'observe aussi pour les phtalates, lesquels sont surpassés de 15^{Cal} environ par les sels sodiques correspondants; l'écart étant analogue pour les sulfates et oxalates, et même azotates, quoique sensiblement moindre pour les acétates, et plus fort pour les picrates.

La signification générale des valeurs thermiques relatives à la formation des sels solides des acides bibasiques est donc à peu près la même que pour les sels des acides monobasiques. On remarquera que la solubilité ou l'insolubilité des sels joue peu de rôle dans cet ordre de rapprochements.

3. Nous pouvons étendre ces comparaisons aux hydracides bivalents, envisagés à l'état gazeux ou dissous, comme nous l'avons fait pour les hydracides monovalents, en nous fondant sur cette observation que les différences thermiques entre les chaleurs de neutralisation des bases rapportées à l'état solide dépendent seulement de l'état solide de la base et du sel. Voici les résultats ainsi obtenus pour les sulfures solides :

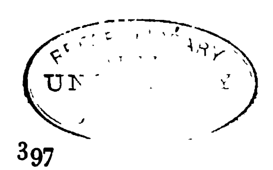
Bases substituées.	Sulfures.
Oxyde de K^2 substitué à Na^2	+10,3
» (K + H) à (Na + H)	+ 6,3
Na^2 à Ca	+ 7,9
» à Sr	+ 1,8
» à Ba	+ 1,6
» à Mg	+22,7
» à Fe	— 2,3
» à Co	— 5,1
» à Ni	— 5,2
» à Zn	+ 6,9
» à Cd	+15,3
» à Cu	+20,1
» à Pb	+ 8,0
» à Tl^2	+23,1
» à Hg	+36,3
» à Ag^2	+42,5

Il résulte de ces données qu'il se produit une inversion complète entre les chaleurs de formation des chlorures, azotates, sulfates, etc., et celles des sulfures : la substitution des oxydes métalliques aux alcalis dégageant des quantités de chaleur de plus en plus grandes vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré ; tandis qu'elle dégage des quantités de chaleur de plus en plus petites vis-à-vis des hydracides monovalents, ou des oxacides. Les conséquences de cette inversion, aussi bien dans l'étude des réactions chimiques que celle des équilibres dus à l'intervention des sulfhydrates alcalins et métalliques et des hydrates d'hydracides, sont très importantes : je les ai développées ailleurs (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 552 à 568). Il n'y a donc pas lieu d'y revenir ici.

4. Plaçons-nous maintenant au point de la substitution thermique des acides bibasiques solides les uns aux autres, toujours dans les sels solides.

La chaleur de formation des sulfates neutres l'emporte sur celle de tous les autres sels, et cela dans toute la série des oxydes, comme on devait s'y attendre. Les oxalates surpassent pareillement les autres oxysels organiques, à l'exception du malonate bibromé : ce qui tient sans doute à la grande richesse en oxygène de l'acide oxalique, premier terme de la série homologue.

Si nous examinons les sels organiques de constitution semblable, nous observons d'abord que le premier terme, l'acide oxa-



lique, surpasse ses homologues à poids moléculaire plus élevé; de même que l'acide formique surpassait l'acide acétique et ses autres homologues, ainsi que l'acide benzoïque. Mais entre les malonates, succinates, pyrotartrates, ainsi qu'entre les phtalates (ortho), les différences sont minimes et non systématiques.

Remarquons encore que la chaleur de formation des sels d'un acide alcool est d'ordinaire un peu plus forte que celle des sels de l'acide correspondant, qui en diffèrent par O en moins, c'est-à-dire de l'acide normal dont l'acide alcool diffère par la substitution de H^2O à H^2 (ou de l'hydroxyle HO à l'hydrogène H). J'ai déjà fait plus haut (p. 389) la même remarque pour l'acide glycollique, comparé à l'acide acétique; on la retrouve pour l'acide tartronique, comparé à l'acide malonique. A la vérité, l'acide malique et l'acide succinique donneraient des valeurs à peu près pareilles. Mais l'acide tartrique (dialcool) l'emporte sur ces deux acides, dont il diffère par un ou deux hydroxyles, HO et 2HO, substitués à H et H^2, respectivement.

La substitution du brome à l'hydrogène dans l'acide malonique en accroît le caractère acide (défini par la chaleur de formation de ses deux sels potassiques solides); observation pareille à celle qui a été faite plus haut pour le trichloracétate (substitution chlorée) et pour le picrate (substitution nitrée).

En ce qui touche l'isomérie, les isosuccinates surpassent les succinates. Quant aux pyrotartrates, comparés aux glutarates, il y a égalité pour les sels neutres de potasse; inégalité pour les acides. Enfin, parmi les trois acides phtaliques, l'acide ortho surpasse les deux autres; tandis que le méta et le para fournissent des valeurs voisines.

J'ajouterai que la chaleur de formation des sels bibasiques de ces séries, sauf pour l'acide oxalique, ne diffère guère de celle des sels organiques monobasiques; l'une et l'autre classes de sels neutres étant rapportées à un nombre d'équivalents des mêmes bases. Mais l'équilibre chimique entre les acides de ces divers groupes, et spécialement entre les acides bibasiques et les acides monobasiques dans les dissolutions, est réglé d'ordinaire par le concours des sels neutres et des sels acides, suivant des principes que j'ai exposés ailleurs (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 548 à 670).

5. Passons maintenant aux sels acides des acides bibasiques, lesquels sont aussi des sels normaux. Il n'existe de mesures thermiques que pour les sels de potassium, de sodium et, dans un

seul cas, de lithium. On peut les envisager à un double point de vue, soit en cherchant la chaleur dégagée par les deux équivalents de base, successivement ajoutés à une molécule d'acide bibasique; soit en évaluant la chaleur dégagée par la combinaison d'une molécule de sel neutre avec une nouvelle molécule d'acide.

Soit d'abord la combinaison successive de 2 équivalents de base, ROH, avec une molécule d'acide, MH^2.

$$MH^2 + ROH = MHR + H^2O \text{ : sel acide.}$$
$$MHR + ROH = MR^2 + H^2O \text{ : sel neutre.}$$

		KOH.	NaOH.
Sulfates	Acide libre	+48,9	+43,8
	Sel acide	+33,9	+26,7
Phosphites	Acide libre	»	+25,5
	Sel libre	»	+16,7
Oxalates $C^2H^2O^4$	Acide libre	+35,2	+28,7
	Sel acide	+21,7	+19,5
Malonates $C^3H^4O^4$	Acide libre	»	+25,9
	Sel acide	»	+15,5
Malonate bibromé $C^3H^2Br^2O^4$	Acide libre	+37,0	»
	Sel acide	+32,0	»
Succinates $C^4H^6O^4$	Acide libre	+26,2	+20,1
	Sel acide	+20,0	+19,7
Isosuccinate $C^4H^6O^4$	Acide libre	+28,2	»
	Sel acide	+20,9	»
Pyrotartrate $C^5H^8O^4$	Acide libre	+24,6	»
	Sel acide	+20,2	»
Glutarate $C^5H^8O^4$	Acide libre	+26,6	»
	Sel acide	+18,0	»

On voit, d'après ces nombres, que tous les sels acides observés sont formés avec un premier dégagement de chaleur, supérieur à la chaleur dégagée par l'addition du second équivalent de base. Cette circonstance joue un rôle essentiel dans les équilibres et partages qui se produisent entre les divers acides, soit en l'absence, soit en présence de l'eau (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 587 et 642). L'écart entre le sel neutre et le sel acide varie d'ailleurs considérablement, depuis $+17^{Cal}$ environ (sulfates), jusqu'à $+1^{Cal},4$ (succinate de soude).

Il résulte de ces relations que tous les sels acides observés, sans exception, sont formés avec un dégagement de chaleur supérieur à celui des sels neutres; même en les calculant pour une même proportion de base. Ce résultat contraste avec celui qui s'observe dans les dissolutions, où l'addition de l'acide au sel neutre absorbe presque toujours de la chaleur : la différence s'explique d'ailleurs par la comparaison des chaleurs de dissolution. Il en résulte que l'addition d'une molécule acide (solide) à une molécule de sel neutre bibasique, réaction susceptible de former deux molécules de sel acide monobasique, dégage toujours de la chaleur, soit

$SO^4K^2 + SO^4H^2 = 2SO^4KH$....	+15,0	$SO^4Na^2 + SO^4H^2$.....	+17,0
$C^2H^2O^4 + C^2H^2O^4 = 2C^2HKO^4$...	+11,5	$C^2Na^2O^4 + C^2H^2O^4$....	+ 3,6
		$C^3H^2Na^2O^4 + C^3H^4O^4$....	+10,4
		$C^3H^2Li^2O^4 + C^3H^4O^4$....	+ 3,4

Phosphite Na^2...	+8,8	Malonate bibromé K^2.	+9,2	Pyrotartrate K^2..	+4,4
Succinate K^2....	+6,2	Succinate Na^2.......	+0,4	Glutarate K^2....	+8,6
Isosuccinate K^2..	+7,2				

Ces résultats sont analogues à ceux que l'on observe pour les sels acides des acides monobasiques; le dégagement de chaleur étant seulement plus faible d'ordinaire pour les derniers :

Iodate............	$IO^3K + IO^3H = I^2O^6KH$	: +3,3
Acétate..........	$C^2H^3NaO^2 + 2C^2H^4O^2$	: +5,5
Glycollate........	$C^2H^3NaO^3 + C^2H^3NaO^3$	: +2,9

On retrouve le même fait avec les quadroxalate et quadromalonate solides

$C^2H^2O^4 + C^2HKO^4$...... +3,8 $C^3H^4O^4 + C^3H^3KO^4$...... +4,4

De là la question de savoir si les sels acides, même réputés du type normal, ne posséderaient pas en réalité, à l'état solide, une constitution polymoléculaire; auquel cas l'action de l'eau qui les dissout, au lieu de représenter une décomposition simple régénérant un acide et un sel neutre, sans changement du nombre de molécules

$$2SO^4KH = SO^4K^2 + SO^4H^2,$$

serait, en réalité, la dissociation régulière d'un corps en ses deux

composants, avec duplication du nombre de molécules

$$S^2O^8K^2H^2 = SO^4K^2 + SO^4H^2.$$

Cette constitution répondrait peut-être mieux aux phénomènes observés dans la dissolution des sels acides.

Toutefois, la différence entre ces deux manières de voir est plus apparente que réelle; car la dissociation des composés binaires présente précisément les deux mêmes types; ayant lieu tantôt sans changement du nombre de molécules, comme celle des hydracides

$$2HCl = H^2 + Cl^2,$$

ce qui répondrait à la première formule de décomposition des bisulfates;

Tantôt avec variation du nombre des molécules

$$2H^2O = 2H^2 + O^2 \text{ (2 molécules changées en 3)},$$
$$C^2H^6 = C^2H^4 + H^2 \text{ (1 molécule changée en 2)}.$$

III. — Acides tribasiques.

1. L'étude thermique n'a été poussée que pour quatre de ces acides seulement, jusqu'à la mesure de la chaleur de formation des sels solides.

Un seul, l'acide carballylique, est un acide tout à fait normal. L'acide citrique est analogue, mais avec une fonction alcoolique en plus. Les acides phosphorique et arsénique sont analogues entre eux, mais avec des fonctions dissemblables pour les trois valences acides.

Le Tableau suivant renferme les nombres observés :

Acides tribasiques. — Sels neutres tribasiques, sels acides bibasiques et monobasiques.

	Phosphates PH^3O^4.		Arséniates AsH^3O^4.		Tricarballylates $C^6H^8O^6$.		Citrates $C^6H^8O^7$ (acide alcool).	
3KOH	»	»	»	»	+71,5 ou	+23,8×3	+73,4 ou	+24,5×3
2KOH	»	»	»	»	+51,9 ou	+26,0×2	+55,9 ou	+28,0×2
KOH	»	+36,0	»	+33,5	»	+27,1	»	+30,6
3NaOH	+52,2	ou +17,4×3	»	»	+57,6 ou	+19,2×3	+62,8 ou	+20,9×3
2NaOH	+46,4	ou +23,2×2	»	»	»	»	+45,2 ou	+22,6×2
NaOH	»	+30,4(1)	»	»	»	»	+26,5	»
3(CaO.H²O)(2)	+43,9×2 ou	+14,6×6	+38,1×2 ou	+12,7×6				
2(CaO.H²O)	+36,2×2 ou	+18,1×4	+32,7×2 ou	+16,4×4				
CaO.H²O	»	»	»	»				
3(SrO.H²O)	+51,7×2 ou	+17,2×6	+49,2×2 ou	+16,4×6				
2(SrO.H²O)	+40,7×2 ou	+20,4×4	+39,3×2 ou	+19,6×4				
3(BaO.H²O)	+61,1×2 ou	+20,4×6	+62,5×2 ou	+20,8×6				
2BaO.H²O	+41,1×2 ou	+20,5×4	+40,6×2 ou	+20,3×4				
3(MgO.H²O)	+35,5×2 ou	+11,2×6	»	»				
3(MnO.H²O)	+29,5×2 ou	+10,0×6	»	»				

(1) Évalué d'après les valeurs relatives aux azotates et aux sulfates neutres, auxquels les phosphates monobasiques sont comparables.
(2) Les phosphates terreux et métalliques, ainsi que les arséniates correspondants, sont calculés dans l'état précipité.

2. Comparons d'abord la substitution des bases les unes aux autres; les exemples que nous possédons sont peu nombreux. Ils montrent cependant que la potasse l'emporte sur la soude, comme avec les sels des acides monobasiques et bibasiques. L'écart représente une quantité analogue par équivalent ($+6^{Cal}$ à $+4^{Cal}$ pour les tricarballylates et citrates, aux divers degrés de saturation).

La baryte surpasse ici la strontiane, qui l'emporte sur la chaux, supérieure elle-même à la magnésie, et *a fortiori* au manganèse, du moins pour les phosphates et arséniates bibasiques.

Les sels formés par deux molécules de baryte et de strontiane, unies à un acide tribasique, fournissent des valeurs à peu près égales; inférieures d'ailleurs aux sels de chaux. Cette égalité aproximative entre la baryte et la strontiane existait déjà pour les acides bibasiques normaux, tels que les acides oxalique et malonique.

3. La substitution des acides tricarballylique et citrique, vis-à-vis d'une même base, fournit, pour la potasse et la soude, des valeurs comprises entre +0,7 et +3,5; l'acide citrique donnant les plus gros chiffres.

En présence d'un seul équivalent de base, l'acide phosphorique surpasse tous les autres, et l'acide arsénique l'emporte sur les deux acides organiques. L'acide phosphorique donne des valeurs voisines, en présence des trois bases alcalino-terreuses.

Ajoutons, comme termes de comparaison, que les chaleurs de combinaison du phosphate et de l'arséniate monopotassique sont inférieures à celles de l'azotate et du sulfate monoacide, mais voisines de l'oxalate monobasique.

La chaleur de combinaison des phosphates bibasiques est comprise entre celles des oxalates et des malonates et surpasse le double de celle des acétates et des sels organiques monobasiques analogues. De même pour les tricarballylate et citrates bibasiques.

Quant aux sels tribasiques comparés aux sels monobasiques, ils donnent lieu à des rapprochements analogues : les citrates et carballylates alcalins étant comparables à 3 molécules de formiates et le phosphate de soude à 3 molécules d'acétate; enfin les phosphates de chaux, de baryte et de strontiane, à 3 molécules des formiates ou glycolates correspondants.

4. Passons à la comparaison des trois degrés de saturation des

acides tribasiques entre eux. Il convient, comme avec les acides bibasiques, d'envisager successivement la combinaison successive des trois équivalents de base avec une molécule tribasique :

$$MH^3 + ROH = MH^2R + H^2O : \text{sel monobasique,}$$
$$MH^2R + ROH = MHR^2 + H^2O : \text{sel bibasique,}$$
$$MHR^2 + ROH = MR^3 + H^2O : \text{sel tribasique;}$$

puis, en sens inverse, la combinaison du sel tribasique avec un excès d'acide, qui le change en sels bibasique et monobasique, et la combinaison du sel bibasique avec un excès d'acide, qui le change en sel monobasique.

Commençons par la saturation successive d'une molécule d'acide,

Tricarballylates.			Citrates.		
1er KOH +27,1	2e KOH +24,8	3e KOH +19,6	1er KOH +30,6	2e KOH +25,3	3e KOH +17,5
»	»	»	1er NaOH +26,5	2e NaOH +18,7	3e NaOH +17,6

Phosphates.		Arséniates.	
1er KOH +36,1	»	1er KOH +33,5	»
2NaOH +46,4 ou +23,2×2	3e NaOH + 5,8	»	»
2½(CaO.H²O) +36,2 ou +18,1×2	3e ½(CaO.H²O) + 3,8	2½(CaO.H²O) +32,7 ou +16,4×2	3e ½(CaO.H²O) + 2,7
2½(SrO.H²O) +40,7 ou +20,4×2	3e ½(SrO.H²O) + 5,0	2½(SrO.H²O) +39,3 ou +19,6×2	3e ½(SrO.H²O) + 5,0
2½(BaO.H²O) +41,1 ou +20,6×2	3e ½(BaO.H²O) +10,0	2½(BaO.H²O) +40,6 ou +20,3×2	3e ½(BaO.H²O) +11,0

On voit d'abord que la chaleur de combinaison des équivalents successifs de la base va en décroissant, avec le nombre des équivalents déjà combinés. Mais ce décroissement est différent pour les citrates et carballylates, qui possèdent une triple fonction acide normale, et pour les phosphates et arséniates. Pour les premiers sels, en effet, les deux premières valeurs sont du même ordre de grandeur que pour les malonates, succinates et sels bibasiques analogues; elles sont, par conséquent, peu éloignées de la valeur unique relative aux sels gras monobasiques correspondants, quoique un peu plus fortes. La troisième valeur, particulièrement

relative aux carballylates et citrates, est à peu près la même pour les acétates, benzoates, etc.

Les phosphates et les arséniates suivent une marche différente. Le premier équivalent de potasse dégage une quantité de chaleur supérieure à celle de la plupart des acides monobasiques et qui n'est surpassée que par l'acide azotique; elle répond également à la première basicité de l'acide oxalique, le plus énergique des acides organiques (exempts de chlore et de brome). Mais le troisième équivalent basique des phosphates et arséniates terreux, seuls étudiés à ce point de vue dans l'état solide, dégage des quantités de chaleur beaucoup plus faibles que celles des acides normaux unis aux mêmes bases; elles se rapprochent par leur faiblesse de celles que fournissent les phénates, et même les alcools polyvalents.

La chaleur de formation des phosphates solides confirme donc, sous ce rapport, les inductions tirées de l'étude de la neutralisation des sels solubles de l'acide phosphorique et elle concourt à établir le caractère mixte de la fonction de cet acide.

Dans tous les cas observés, le sel monoacide dégage plus de chaleur que les deux autres, pour un équivalent de base, et le sel biacide en dégage plus que le sel triacide; sauf pour les phosphate et arséniate de baryte, qui fournissent sensiblement le même chiffre ([1]). En d'autres termes, l'union du sel neutre avec un excès d'acide, pour former les sels monoacides, dégagerait dans l'état solide, sans changement du nombre de molécules :

Tricarballylates...	$C^6H^5K^3O^6 + 2C^6H^8O^6 = 3C^6H^7K\,O^6$:	$+\ 9,8$		
	$2C^6H^5K^3O^6 + C^6H^8O^6 = 3C^6H^6K^2O^6$:	$+11,1$		
Citrates..........	$C^6H^7K^3O^7 + 2C^6H^8O^7$:	$+18,4$	$C^6H^7Na^3O^7 + 2C^6H^8O^7$	$+16,7$
	$2C^6H^7K^3O^7 + C^6H^8O^7$:	$+20,9$	$2C^6H^7Na^3O^7 + C^6H^8O^7$	$+11,0$
Phosphates.......	$P\,Na^3O^4 + 2PH^3O^4 = 3PH^2Na\,O^4$:	$+36,4$ ([2])		
	$2P\,Na^3O^4 + PH^3O^4 = 3PH\,Na^2O^4$:	$+15,8$		
	$2P^2Ca^3O^8 + 2PH^3O^4 = 3P^2Ca^2H^2O^8$:	$+\ 8,8 \times 2$		
	$2P^2Sr^3O^8 + 2PH^3O^4$ »	$+\ 9,0 \times 2$		
	$2P^2Ba^3O^8 + 2PH^3O^4$ »	$+\ 0,0$ ([2])		
Arséniates........	$2As^2Ca^3O^8 + 2AsH^3O^4$:	$+11,0 \times 2$		
	$2As^2Sr^3O^8$	$+11,7 \times 2$		
	$2As^2Ba^3O^4$	$-\ 3,2$ (?)		

([1]) Ces sels sont des précipités, dont la condensation moléculaire et l'hydratation ne sont pas comparables, surtout dans l'état amorphe ou colloïdal.

([2]) Évalué.

L'union du sel bibasique avec l'acide, pour former le sel monoacide, sans changement du nombre de molécules, dégage

Tricarballylate.	$C^6H^6K^2O^6 + C^6H^8O^6 = 2C^6H^7KO^6$	+2,3
Citrates	$C^6H^6K^2O^7 + C^6H^8O^7$	+5,3
	$C^6H^6Na^2O^7 + C^6H^8O^7$	+7,8

Ces valeurs sont comparables à celles observées avec les sels des acides bibasiques. Elles donnent lieu à des observations analogues.

En présence de l'eau, il se développe pareillement des équilibres, qui se compliquent d'abord de la décomposition partielle par l'eau des sels tribasiques, et même bibasiques, des alcalis solubles. En outre, ils se compliquent de la précipitation partielle des sels polybasiques, dans le cas des sels des bases alcalino-terreuses et des hydroxydes insolubles.

IV. — Phénates.

1. Les phénols constituent une fonction spéciale, intermédiaire entre les acides proprement dits et les alcools; ils forment des sels véritables, de l'ordre des sels des acides faibles.

La substitution, dans un phénol, d'un élément négatif, tel que le chlore, ou d'un groupement analogue à un tel élément, tel que AzO^2, accroît le caractère acide et finit par donner naissance à des acides véritables, tels que l'acide picrique (phénol trinitré) : c'est ce que montrent les Tableaux ci-dessous.

Ce groupe comprend, en outre, des phénols bivalents et des phénols trivalents, ainsi que des phénols à fonctions mixtes (phénols-acides, phénols-alcools, etc.), pour lesquels M. de Forcrand a fourni de précieuses déterminations et une étude approfondie.

2. Tableau des phénates, rapportés à l'état solide de tous les corps réagissants.

Phénols monovalents.

$C^6H^6O + KOH$	+12,4
» $NaOH$	+ 7,3
$C^6H^5(AzO^2)O$ (ortho) + $NaOH$	+16,0
» (para) »	+12,7
» (méta) »	+11,3
$C^6H^3(AzO^2)^3O + KOH$	+29,0
» $+ NaOH$	+24,2

(Voir *Picrates*, p. 383).

Phénols bivalents.

Pyrocatéchine (ortho) :	$C^6H^6O^2$ +	NaOH..........	+ 7,9
»		2NaOH..........	+12,3
Résorcine (méta) :	$C^6H^6O^2$ +	NaOH..........	+ 6,8
»		2NaOH..........	+13,8 ou +6,9 × 2
Hydroquinone (para) :	$C^6H^6O^2$ +	NaOH..........	+ 7,8
»		2NaOH..........	+11,7 ou +5,9 × 2
Orcine (méta) :	$C^7H^8O^2$ +	NaOH..........	+ 8,9
»		2NaOH..........	+17,8 ou +8,9 × 2

Phénols trivalents.

Pyrogallol (1.2.3) :	$C^6H^6O^3$ +	NaOH.............	+ 9,4
»		2NaOH.............	+16,6 ou +8,3 × 2
»		3NaOH.............	+20,4 ou +6,8 × 3

3. D'après ce Tableau, on voit d'abord que la valeur absolue de la chaleur de formation des phénates est fort inférieure à celle des sels. Pour un équivalent, NaOH, dans les phénols non substitués, elle ne surpasse pas la moitié de celle de l'acétate ou du benzoate, et elle en demeure voisine.

4. En outre, la substitution de la potasse à la soude dégage environ $+5^{Cal}$ avec le phénol et avec son dérivé trinitré, seuls étudiés; c'est-à-dire un chiffre analogue à celui des acides forts, auxquels l'acide picrique est d'ailleurs analogue. Cette presque identité de la différence mérite attention. Les sels des autres oxydes n'ont pas été examinés.

5. Au point de vue de la substitution par un groupement négatif, une substitution nitrée accroît la chaleur de formation du phénate de soude de +8,7; trois substitutions de +16,9, c'est-à-dire l'augmentent de +5,6 × 3 : la variation croît avec le degré de substitution, mais non proportionnellement. Il y aurait lieu d'examiner d'autres cas de ce genre.

6. Pour l'isomérie, on a étudié les trois cas normaux de la série aromatique. Soit d'abord le phénol mononitré. Le sel sodique ortho répond au plus grand dégagement de chaleur; puis vient le sel para et, en dernier lieu, le sel méta; ces derniers étant plus voisins.

La prépondérance du sel ortho se retrouve avec les trois séries des phtalates isomères, ainsi que la proximité des sels para et méta. Il en est encore de même avec les amidobenzoates; tandis que les nitrobenzoates se comportent autrement.

Parmi les phénols bivalents, le premier degré de saturation fournit des valeurs à peu près égales pour les phénols ortho et para; le composé méta étant un peu inférieur. Mais il y a inversion pour le second degré de saturation : ce que montre la liste suivante :

	1er NaOH.	2e NaOH.
Pyrocatéchine (ortho)..........	+7,9	+4,4
Hydroquinone (para)...........	+7,8	+3,9
Résorcine (méta)..............	+6,8	+7,0

7. On voit, en outre, que le caractère acide s'affaiblit en passant du premier sel au second, pour les deux premiers isomères, ce qui est conforme aux observations sur les sels acides des acides polybasiques; tandis que les deux valences fournissent la même valeur avec l'oxyphénol méta; relation confirmée d'ailleurs pour l'orcine, corps homologue :

	1er NaOH.	2e NaOH.
Orcine......................	+8,9	+8,9

Avec le pyrogallol trivalent (1.2.3), dérivé de la série ortho, les trois saturations successives fournissent des valeurs décroissantes :

	1er NaOH.	2e NaO.	3e NaOH.
Pyrogallol...........	+9,4	+7,2	+3,8

8. On remarquera qu'avec l'orcine, comme avec le pyrogallol, la première valeur l'emporte sur celle du phénate ordinaire monosodique (+ 7,3); tandis que, dans la série des oxyphénols, les premiers sels fournissent à peu près la même valeur (+7,9; +7,8; +6,8) que ce phénate.

9. Enfin, nous pouvons comparer deux termes homologues, la résorcine et l'orcine (série méta). Les valeurs 6,9 et 8,9 sont assez inégales. Mais elles offrent ce caractère commun d'être les mêmes dans chaque cas pour le sel monosodique et pour le sel bisodique; contrairement à ce qui arrive en général pour les acides polybasiques.

Tels sont les rapprochements observés sur les phénols à fonction

simple. Pour pouvoir les pousser plus loin, il faudrait étudier des corps plus nombreux et plus variés, comme séries isomères ou homologues, et comme carbures générateurs.

V. — Alcoolates.

1. Les alcools ont, de même que les acides, la propriété de se combiner avec les bases, et les composés ainsi formés peuvent être assimilés aux sels par leur équation génératrice

$$C^nH^{2p}O + ROH = C^nH^{2p-1}RO + H^2O.$$

Mais ces composés sont à la limite inférieure des sels des acides faibles : c'est-à-dire que l'eau les décompose presque entièrement, sinon même en totalité, dès que sa dose est un peu considérable. A ce point de vue, ils donnent lieu à une étude thermique comparative fort intéressante. Malheureusement, les chiffres relatifs à l'état solide sont difficiles à obtenir et l'on n'en connaît qu'un petit nombre, tous déterminés par les travaux patients de M. de Forcrand. En voici le Tableau :

2. *Alcoolates.* — État solide de tous les corps réagissants :

Alcools monovalents.

Triméthylcarbinol :	$C^4H^{10}O + NaOH$....	$-3,6$

Alcools trivalents.

Glycérine...	$C^3H^8O^3 + KOH$..........	$+12,0$
	$+ NaOH$.........	$+8,1$
	$+ 2NaOH$........	$+6,2$ ou $+3,1 \times 2$
	$+ 3NaOH$........	$+4,4$ ou $+1,5 \times 3$

Alcools tétravalents.

Érythrite..	$C^4H^{10}O^4 + KOH$.........	$+10,7$
	$+ NaOH$........	$+6,2$
	$+ 2NaOH$.......	$+5,7$ ou $+2,9 \times 2$

Alcools hexavalents.

Mannite :	$C^6H^{14}O^6 + NaOH$........	$+3,0$

3. Le seul alcool monovalent qui ait pu être étudié au point de vue actuel, c'est-à-dire dans l'état solide, est le triméthylcarbinol, alcool tertiaire, doué d'un caractère propre. Son composé sodique serait formé avec absorption de chaleur; ce qui en fait prévoir l'instabilité en présence de l'eau.

4. Parmi les alcools polyvalents, la chaleur dégagée offre une marche analogue : elle est positive pour le premier équivalent de base, avec la glycérine, l'érythrite, la mannite; les valeurs allant en diminuant du premier alcool cité au dernier, avec la soude du moins.

La substitution de la potasse à la soude dégage, comme toujours, de la chaleur (+3,8 et +4,2) pour le premier équivalent. Mais, circonstance remarquable, le deuxième équivalent de soude, en s'unissant au premier composé, absorbe de la chaleur :

Glycol : $C^2H^5NaO^2 + NaOH = C^2H^4Na^2O^2 + H^2O$. —4,2
Glycérine : $C^3H^7NaO^3 + NaOH$ .... —1,9
Érythrite : $C^4H^9NaO^4 + NaOH$.................. —0,5

le troisième équivalent, en s'unissant au second, pareillement :

Glycérine : $C^3H^6Na^2O^3 + NaOH$................ —1,8

Ceci montre le caractère spécial des alcoolates à fonction simple, et les écarte nettement des sels proprement dits, et même des phénates. Pour comprendre ce caractère, il faut se rappeler que de telles combinaisons endothermiques ne sont pas le fruit immédiat de la réaction des bases sur les alcools ou les premiers alcoolates; mais elles dérivent de composés directs, qui renferment en plus les éléments de l'eau, ou des alcools, combinés simultanément, et que l'on sépare par dissociation calorifique.

5. Ces résultats peuvent être généralisés et étendus à un grand nombre d'alcools; en admettant comme approximation une certaine compensation thermique entre la chaleur de solidification de l'alcool générateur et celle de l'eau produite. Si cette compensation était rigoureuse, on pourrait envisager indifféremment l'une ou l'autre des équations suivantes :

Alcool sol. + ROH sol. = alcoolate R sol. + H^2O sol.
Alcool liq. + ROH sol. = alcoolate R sol. + H^2O liq.

En fait, la comparaison entre ces deux équations est possible pour la glycérine. On a, en effet,

{ $C^3H^8O^3$ sol. + KOH sol. = $C^3H^7KO^3$ sol. + H^2O sol	+12,0
{ $C^3H^8O^3$ liq. + KOH sol. = $C^3H^7KO^3$ sol. + H^2O sol	+14,5
{ $C^3H^8O^3$ sol. + NaOH sol. = $C^3H^7NaO^3$ sol. + H^2O liq	+ 8,1
{ $C^3H^8O^3$ liq. + NaOH sol. = $C^3H^7NaO^3$ sol. + H^2O liq	+10,6

L'écart de +2,5 qui existe entre la chaleur de fusion de la glycérine et celle de l'eau exprime la différence entre les deux procédés de calcul, et il donne quelque idée de l'approximation obtenue en substituant les alcools solides, et l'eau solide, aux mêmes composés liquides, dans le Tableau suivant, dont les données sont empruntées aux expériences de M. de Forcrand.

6. *Alcoolates :* base et composé solides; eau et alcool liquides.

Alcools monovalents.

{ CH^4O + KOH	+4,3	
{ CH^4O + NaOH	+1,3	
{ C^2H^6O + KOH	+0,45	
{ C^2H^6O + NaOH	—1,0	
{ C^3H^8O (normal) + KOH	+0,8	{ iso : —1,5
{ C^3H^8O (normal) + NaOH	—0,6	{ iso : —2,9
{ $C^4H^{10}O$ (iso) + KOH	+1,6	
{ $C^4H^{10}O$ (iso) + NaOH	—1,5	
{ $C^5H^{12}O$ (ferment.) + KOH	+1,5	
{ $C^5H^{12}O$ (ferment.) + NaOH	—1,6	

Alcools polyvalents.

{ $C^2H^6O^2$ + NaOH	+ 5,8
{ $C^2H^6O^2$ + 2NaOH	+ 0,3; c'est-à-dire 2ᵉ NaOH : —5,5
$C^3H^8O^3$ + KOH	+14,5
{ $C^3H^8O^3$ + NaOH	+10,6
{ $C^3H^8O^3$ + 2NaOH	+ 7,5; c'est-à-dire 2ᵉ NaOH : —3,1
{ $C^3H^8O^3$ + 3NaOH	+ 4,4; c'est-à-dire 3ᵉ NaOH : —3,1

Le premier composé dégage de la chaleur pour tous les cas, d'après le calcul établi dans ces conditions, avec le premier équivalent de potasse.

Avec la soude, au contraire, la valeur est presque toujours néga-

tive; avec un écart entre les deux bases de 3^{Cal} environ pour la plupart des cas. Le deuxième et le troisième équivalent de soude absorberaient, dans tous les cas connus, de la chaleur, en se combinant avec le premier composé.

Je rappellerai encore que ces combinaisons endothermiques ne sont pas des produits immédiats, mais des dérivés, par l'action de la chaleur, de composés renfermant, en plus, les éléments de l'eau ou des alcools.

Un seul cas d'isomérie se présente ici, relativement aux alcools propyliques; l'alcool iso est celui qui fournirait les composés les moins stables.

VI. — Acides a fonction mixte.

1. Il ne nous resterait plus qu'à examiner l'influence exercée sur la formation thermique des sels par l'accumulation de plusieurs fonctions différentes, telles que les fonctions :

Acides alcools;

Acides phénols;

Acides aldéhydes;

Acides à substitution chlorée, bromée, nitrée, éthérée, amidée, etc.

Chacune de ces fonctions mixtes réclamerait une étude spéciale et approfondie; mais nous ne possédons encore que fort peu de données thermiques à cet égard.

2. *Acides-alcools.* — Je rappellerai les observations relatives à l'existence des sels à double caractère, que la Thermochimie manifeste dans les solutions concentrées par leur chaleur de formation spéciale (*Essai de Méc. ch.*, t. II, p. 270 et 242).

On a étudié les sels solides normaux pour un acide monobasique et monoalcoolique, l'acide glycolique;

Pour deux acides bibasiques et monoalcooliques, les acides tartronique et malique;

Pour un acide bibasique et bialcoolique, l'acide tartrique;

Pour un acide tribasique et monoalcoolique, l'acide citrique.

Mais pour aucun de ces acides on n'a déterminé la chaleur de formation, dans l'état solide, des sels résultant de la fonction alcoolique. Aussi me suis-je borné à signaler plus haut les nombres qui les concernent, en parlant des acides monobasiques et bibasiques; nombres qui accusent d'ailleurs une certaine prépondé-

rance des acides-alcools; leurs sels normaux, c'est-à-dire dus à la valence acide, l'emportent par leur chaleur de formation sur ceux des acides analogues à fonction simple : précisément comme il arrive pour les sels acides dus à la première saturation des acides polybasiques normaux. Cette comparaison est surtout digne d'intérêt, si on la rapproche des phosphates.

3. *Acides-aldéhydes.* — Un seul acide étudié au point de vue thermochimique pourrait être rattaché à cette fonction, c'est l'acide oxyglycollique. La formation thermique de son sel sodique est supérieure à celle de l'acide normal (acétique) et même à celle de l'acide alcool (glycollique); conformément à ce qui vient d'être dit pour les acides alcools. Mais le sel bisodique n'a pas été étudié.

4. *Acides phénols.* — Le double caractère de ces acides est manifeste par voie humide : soit qu'il s'agisse des sels bibasiques de la série ortho, que l'on ne caractérise nettement qu'en liqueur concentrée; soit qu'il s'agisse des sels bibasiques des séries ortho et méta, qui fournissent des chaleurs de formation notables, même par voie humide (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VIII, p. 145. — Ce volume, p. 354). Mais, à l'état solide, leur formation thermique n'a pas été étudiée.

5. *Acides substitués.* — J'ai montré plus haut que la substitution à l'hydrogène des éléments négatifs, tels que le chlore et le brome, et celle des groupements analogues, tels que HO et AzO^2, accroît le caractère acide. Je vais signaler quelques autres substitutions.

6. *La substitution éthylée* peut être envisagée de deux manières, suivant qu'elle porte sur l'hydrogène basique ou sur l'hydrogène des radicaux hydrocarbonés.

1° La substitution dans les radicaux hydrocarbonés ne change pas le degré de la basicité; mais elle tend en général à affaiblir le caractère acide, à mesure qu'on s'élève à un homologue plus compliqué. C'est ce que l'on observe d'après les chaleurs de formation des sels solides, en passant de l'acide acétique à l'acide valérique, par exemple; ou de l'acide oxalique à l'acide pyrotartrique; ou bien encore de l'acide benzoïque à l'acide cuminique.

A cet égard, le radical phényl joue à peu près le même rôle que le radical méthyl, comme le montre la comparaison entre l'acide acétique et l'acide benzoïque.

Enfin, parmi les isomères, le caractère acide parait d'autant plus prononcé que l'acide se rapproche davantage des homologues normaux, formés par l'enchaînement régulier des radicaux méthylés (valérate comparé au triméthylacétate, sels bibasiques, etc.).

2° La substitution de l'éthyl à l'hydrogène bibasique détermine une diminution dans l'énergie de la basicité. Je ne connais qu'un exemple pour lequel on possède des données numériques, l'acide éthylmalonique (malonate acide d'éthyle). La formation du sel de potasse, $C^3H^2(C^2H^5)KO^4$, dégage $+28^{Cal},5 - F$; F étant la chaleur de fusion de cet acide. Or cette valeur est inférieure à celle du malonate acide, $C^3H^4KO^4$ (+28,7); mais elle est supérieure à la chaleur de transformation de ce dernier en sel neutre (+19,5).

7. *La substitution amidée* peut porter sur l'oxygène constitutif de l'acide, ou sur l'hydrogène des radicaux hydrocarbonés : réactions qui se ramènent toutes deux à la substitution de l'ammoniaque AzH^3 aux éléments de l'eau H^2O, c'est-à-dire de AzH^2 à HO; mais suivant deux types différents, qui sont confondus dans la nomenclature parlée, savoir :

1° Acides amidés, dérivés des acides bibasiques et analogues

$$R_1H^2O^4 + AzH^3 = R_1H(AzH^2)O^3 + H^2O.$$

D'après les exemples connus, l'acide résultant manifeste une énergie supérieure à celle des acides monobasiques analogues, mais comparable à celle de l'acide générateur. Telle est la formation de l'oxamate de potasse

$C^2K(AzH^2)O^3$ dégageant .... +27,7

2° Acides amidés, dérivés des acides monobasiques. En réalité, on doit les envisager comme dérivés des acides-alcools, par substitution de AzH^3 à H^2O.

Ainsi l'acide oxybenzoïque engendre un acide amidé correspondant :

$$C^7H^6O^3 + AzH^3 - H^2O = C^7H^5(AzH^2)O^2.$$

Mais cette notation revient à remplacer H par AzH^2 dans l'acide benzoïque normal, $C^7H^6O^2$, substitution exprimée par les mots *acide amidobenzoïque*. En réalité, c'est là un langage défectueux, parce qu'il ne rend pas un compte aussi clair de la constitution de ces corps, en tant que dérivés alcooliques. Ces corps sont, en effet, des acides à double fonction, des acides-alcalis; la substitution dans la fonction alcoolique engendrant des alcalis.

Dans cet ordre de composés, nous parlerons seulement des sels résultant de la combinaison d'une base avec l'acide amidé, c'est-à-dire des sels qui répondent à la fonction acide; les sels qui correspondent à la fonction alcaline, c'est-à-dire les combinaisons des acides-alcalis avec les acides normaux, n'ayant pas été suffisamment étudiées dans l'état solide, au point de vue thermique.

Nous citerons la formation des sels des acides amidobenzoïques :

Sel Na ortho :	$C^7H^6NaAzO^2$	+16,9
» méta	»	+15,8
» para	»	+15,9

La chaleur de formation de ces sels est un peu inférieure à celle du benzoate. Le sel ortho l'emporte sur les deux autres, qui offrent des valeurs voisines.

8. La *substitution azoïque* donne naissance à des acides dérivés de deux molécules associées : par exemple, l'une étant dérivée de l'ammoniaque, l'autre de l'acide azoteux; ou, plus généralement, l'une d'un composé oxygéné de l'azote, l'autre d'un composé hydrogéné de cet élément :

$$\left.\begin{array}{l} C^7H^6O^3 + AzH^3 - H^2O \\ C^7H^6O^3 + AzO^2H - H^2O \end{array}\right\} - H^2O = C^{14}H^{10}Az^2O^4 \left\{\begin{array}{l}\text{acide bibasique} \\ \text{azobenzoïque.}\end{array}\right.$$

M. Alexeyeff a observé les formations thermiques suivantes :

Azobenzoate méta.....	$C^{14}H^8Na^2Az^2O^4$:	+30,9;	ou +15,5 × 2
» para.....	»	+36,7;	ou +18,4 × 2
Azocuminate.........	$C^{20}H^{30}Na^2Az^2O^4$:	+28,0;	ou +14,0 × 2
Hydrazocuminate.....	»	+28,5;	ou +14,3 × 2

D'après ces chiffres, la substitution azoïque n'influe pas beaucoup sur la chaleur dégagée à l'état solide. Le sel para l'emporte ici sensiblement sur le méta.

9. *Acides divers*. — Voici quelques données mesurées dans la série urique par M. Matignon[1], au Mémoire développé auquel il convient de renvoyer le lecteur pour cette série intéressante.

Oxaluréate.....	$C^3H^3KAz^2O^4$: +30,0	Acides forts.	
Barbiturate.....	+30,4		
Urate..........	$C^5H^3KAz^4O^3$: +23,8		sel Na : +17,2
»	$C^5H^2K^2Az^4O^3$: +37,5; ou +18,8 × 2; 2e KOH : +13,7		

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVIII, p. 298.

Donnons enfin d'autres déterminations spéciales :

Éthylacétoacétate........	$C^6H^9NaO^2$	: +16,3 — F (1)
Lévulate......	$C^5H^7KO^3$	: +21,9 sel Na : +19,5
Humates......	$C^{18}H^{15}KO^7$	: +27,9
»	$C^{18}H^{13}K^3O^7$	: +55,5, ou +18,5 × 3 ; 2e et 3e KOH : +27,6, ou +13,8 × 2

Tous ces nombres répondent à une fonction acide véritable, distincte des fonctions alcoolique ou phénolique. Mais leur discussion détaillée nous mènerait trop loin, d'autant qu'elle repose sur des cas isolés et dont chacun exigerait une étude approfondie.

§ 9. — Formation des sels solides par l'union des composants gazeux ou liquides.

La formation des sels dans l'état solide, à l'aide de composants solides, fournit le terme de comparaison le plus rigoureux. Malheureusement l'état solide n'est pas défini thermiquement pour un certain nombre d'acides importants, tels que les hydracides, par exemple. J'ai tâché d'y suppléer, en envisageant l'état gazeux des acides, dans le calcul de la chaleur de formation des sels formés par ces acides. Afin de tenir compte, autant que possible, de cette circonstance, je vais établir les calculs de comparaison, en admettant que l'eau, produit final nécessaire de la réaction, prenne également l'état gazeux. En procédant ainsi, les volumes étant supposés égaux, on compense approximativement l'état gazeux de l'acide dans le système initial. Ce mode de comparaison, quoique moins rigoureux, peut donc rendre des services dans la prévision des phénomènes; surtout si l'on observe que, à une température donnée,

Les différences entre la chaleur de formation des sels solides des différents métaux ainsi calculées sont les mêmes pour l'état solide de tous les corps réagissants.

J'ai cru utile d'envisager aussi les cas où l'un des composants, tels qu'un acide, conserve l'état liquide. A cet effet, dans le calcul, on admet ce même état, soit pour l'acide déplacé, ou bien pour l'eau produite par la réaction : de façon à maintenir par là une certaine équivalence entre les changements d'état.

(1) F = chaleur de fusion de l'acide.

I. — État gazeux de l'acide.

Soit donc d'abord la réaction normale

$$RH \text{ gaz} + MOH \text{ solide} = RM \text{ solide} + H^2O \text{ gaz}.$$

Je reproduirai ici seulement un certain nombre de valeurs typiques, pour ne pas trop allonger cette étude; ces valeurs étant suffisantes pour en faire apercevoir la signification générale et pour permettre de l'étendre aux composés alcooliques.

État gazeux de l'acide et de l'eau.

	KOH.	NaOH.	$\frac{1}{2}$(BaO.H²O).	$\frac{1}{2}$(CaO.H²O).	$\frac{1}{2}$(MgO.H²O).	$\frac{1}{2}$(ZnO.H²O).	$\frac{1}{2}$(CdO.H²O).	$\frac{1}{2}$(CuO.H²O).	$\frac{1}{2}$(PbO.H²O)	$\frac{1}{2}$(HgO+H²O).	$\frac{1}{2}$(Ag²O+H²O).	$\frac{1}{6}$(Al²O³.3H²O).
HCl	+37,4	+31,5	+24,8	+13,5	+2,7	+8,8	+15,2	+8,6	+18,4	+17,4	+27,3	−8,6
HBr	+40,7	+33,1	+25,3	+12,6	+0,9	+11,1	+19,9	+12,6	+23,0	+24,7	+35,1	−10,4
HI	+40,3	+31,1	»	+10,6	−2,3	+13,1	+21,5	»	+24,7	+32,2	+40,9	−10,0
HF	−26,1	+17,6	+23,4	+21,2	+16,3	»	»	»	+13,7	»	+6,7	»
HCy	+13,8	+8,6	+2,8	»	»	+3,4	+3,0	»	»	+12,4	+6,8	»
H²S	+13,4	+7,1	»	»	»	»	»	+7,9	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$H²S	+3,0	−2,75	−3,0	−6,1	+13,5	+1,3	+5,6	»	+1,9	+16,0	+19,6	»
AzO³H	+38,3	+32,0	+27,4	+17,1	»	»	»	»	+16,0	»	+14,0	»
CH²O² (1)	+25,9	+22,8	+18,9	+13,0	»	+6,2	»	−5,5	+10,3	»	»	»
C²H⁴O² (1)	+22,1	+17,6	+15,5	+11,0	»	+3,7	»	+4,6	+6,1	+4,5	+8,2	»

(1) Nombre relatif à la vapeur normale, c'est-à-dire calculée à une température où le gaz ne renferme plus que des particules monomoléculaires.

D'après ces nombres, on voit que la substitution entre les trois premiers hydracides gazeux, vis-à-vis des bases alcalines, donne des nombres voisins entre eux et voisins également de l'acide azotique.

Mais le rapprochement cesse vis-à-vis des oxydes métalliques, l'écart thermique entre les hydracides s'accusant de plus en plus, lorsqu'on passe du zinc au cadmium, au plomb, au mercure et à l'argent; et cette circonstance se traduit par le renversement des réactions, ainsi que je l'ai dit ailleurs. L'acide azotique s'écarte également, surtout vis-à-vis de l'oxyde d'argent.

L'acide fluorhydrique fait bande à part. En effet, vis-à-vis des alcalis proprement dits, cet acide dégage bien moins de chaleur que les trois autres hydracides; la différence étant de 11^{Cal} à 14^{Cal}, et allant jusqu'à 20^{Cal} avec l'oxyde d'argent. Si l'on opère dans des conditions où il ne se forme pas d'hydrate, l'acide fluorhydrique devrait donc être déplacé par les autres hydracides gazeux vis-à-vis de cet ordre de bases, dans les sels neutres.

Mais la formation régulière des fluorhydrates pourra renverser cette relation et donner lieu à des équilibres, car

KF sol. + HF gaz, dégage..................	+15,1
NaF sol. + HF gaz, dégage..................	+17,1

En tous cas, la relation thermique est renversée vis-à-vis de la chaux, et plus encore de la magnésie; les oxydes de plomb et de baryum forment transition.

Quant à l'acide cyanhydrique gazeux, ses sels fournissent des valeurs décidément inférieures aux quatre hydracides précédents; à l'exception du fluorure d'argent comparé au cyanure.

L'acide sulfhydrique est aussi dominé par les quatre hydracides minéraux monovalents; les sulfures métalliques l'emportent au contraire (sauf celui de zinc?) sur les cyanures. Mais, en présence des alcalis, il y aura balance entre l'acide cyanhydrique et les sulfhydrates.

Les formiates et acétates, calculés de la même manière, fournissent des valeurs inférieures aux trois premiers hydracides, pour les alcalis proprement dits et pour les oxydes métalliques; mais elles sont comparables aux fluorures. Pour la chaux (hydratée), l'acide fluorhydrique l'emporte sur tous; tandis que les acétates et formiates de cette base seraient comparables aux chlorures, bromures et iodures; du moins, si l'on ne tenait pas compte de la combinaison des derniers sels avec l'eau produite par la réaction.



L'acide formique surpasse l'acide acétique, pour l'état gazeux comme pour l'état solide, ce qui s'explique par les valeurs semblables des chaleurs de fusion et de vaporisation de ces deux acides.

II. — État liquide de l'acide et de l'eau.

1. Fournissons maintenant les données de comparaison pour l'état liquide de l'acide et de l'eau, ce qui s'applique à un certain nombre de corps.

Elles sont analogues aux données relatives à l'état gazeux, et ce rapprochement est d'autant plus autorisé que la chaleur de vaporisation d'une molécule des acides étudiés ne s'écarte pas beaucoup de celle d'une molécule d'eau; il y a donc compensation approximative.

Commençons par les sels des acides proprement dits; puis nous dirons quelques mots des alcoolates.

2. *État liquide de l'acide et de l'eau.*

	KOH.	NaOH.	$\frac{1}{2}$CaO.H²O.	$\frac{1}{2}$SrO.H²O.	$\frac{1}{2}$BaO.H²O.	$\frac{1}{2}$MgO.H²O.	$\frac{1}{2}$ZnO.H²O.	$\frac{1}{2}$CdO.H²O.	$\frac{1}{2}$CuO.H²O.	$\frac{1}{2}$PbO.H²O.	$\frac{1}{2}$(HgO+H²O).	$\frac{1}{2}$(Ag²O+H²O).
HF..........	+29,6	+21,1	+21,1	+27,55	+26,85	+19,75	»	»	»	»	»	+10,2
HCy.........	+18,8	+13,6	»	»	+ 7,8	»	+ 8,85	+ 8,0	»	»	+17,4	+21,8
ClO⁴H.......	+59,1	+49,9	»	»	+43,2	»	»	»	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$SO⁴H²......	+40,4	+31,25	+23,8	+29,3	+32,5	+14,05	+11,9	+15,7	»	»	+10,3	+17,15
SO⁴H².......	+48,3	+43,2	»	»	»	»	»	»	+10,4	+19,55	»	»
AzO³H	+41,8	+35,5	+20,6	+28,7	+30,9	»	»	»	»	+19,0	»	+17,5
PH³O⁴.......	+37,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
CH²O².......	+26,9	+23,9	+14,5	+18,0	+20,0	»	+ 7,8	»	+10,6	+11,4	«	»
C²H⁴O².. ...	+22,9	+18,4	+11,8	+15,9	—16,3	»	+ 4,4	»	+ 5,4	+6,9	+ 5,2	+ 9,4
C³H⁶O²......	+23,1	+20,9	»	»	+15,7	»	»	»	»	»	»	»
C⁴H⁸O²......	»	+20,3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
C⁵H¹⁰O² (valérate).......	»	+18,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	

Les hydracides dérivés du chlore, du brome et de l'iode n'ont pu être compris dans ce Tableau, leur chaleur de vaporisation étant inconnue. La chaleur de vaporisation des gaz maintenus liquéfiés par de grandes pressions n'est pas, d'ailleurs, comparable aux chaleurs de vaporisation ordinaire, déterminées sous la pression normale, et elle ne peut guère être introduite dans des rapprochements de l'ordre de ceux que l'on examine en ce moment. L'état liquide offre cet avantage de s'appliquer à des acides polybasiques non volatils sans décomposition ou dissociation pyrogénée, tels que les acides sulfurique et phosphorique.

3. Ces observations faites, procédons aux comparaisons.

Dans l'ordre des acides monobasiques, l'acide fluorhydrique serait plus faible que l'acide azotique (acide assimilable, en général, à l'acide chlorhydrique dans leurs sels solubles), vis-à-vis des bases alcalines et de l'oxyde d'argent; mais il y aurait à peu près balance thermique vis-à-vis des terres alcalines et de l'oxyde de plomb.

L'acide cyanhydrique, plus faible vis-à-vis des alcalis, l'emporte vis-à-vis de l'oxyde d'argent.

Les acides formique, acétique, et les acides homologues plus faibles que l'acide azotique, se rapprochent de l'acide fluorhydrique vis-à-vis des bases alcalines solubles et de l'oxyde d'argent. Ces acides homologues fournissent pour leurs sels des valeurs voisines, l'acide formique étant le plus énergique.

L'acide perchlorique est remarquable par sa grande énergie, qui surpasserait celle de tous les autres. Elle est corrélative de l'énorme dégagement de chaleur développée par l'union de cet acide avec l'eau; mais elle s'effacerait si l'on envisageait, au lieu de cet acide, ses hydrates définis.

L'acide sulfurique donne, dans ses sels bibasiques, des nombres voisins de ceux des azotates, en rapportant les uns et les autres à un seul équivalent de base. Mais les sulfates monobasiques (sels acides) les surpassent.

Pour l'acide phosphorique, il n'existe de données rigoureuses que pour le phosphate monobasique de potasse (sel biacide), lequel est un peu inférieur à l'azotate, mais avec une valeur qui répond pour ce degré de saturation à un acide fort.

4. Complétons les comparaisons par quelques indications relatives à la formation thermique des alcoolates. Les seuls étudiés

avec précision sont des alcoolates alcalins. Nous donnerons seulement les valeurs mesurées pour l'état liquide des alcools et de l'eau. En effet, pour l'état gazeux de ces derniers corps, les nombres sont sensiblement les mêmes que ceux calculés pour l'alcool et l'eau liquide; du moins pour les alcools monoatomiques, la chaleur de vaporisation de ces derniers étant à peu près la même que celle de l'eau.

Voici les chiffres observés :

5. *Alcoolates. — Alcool et eau liquides.*

	Phénol C^6H^6O.	CH^4O.	C^2H^6O.	C^3H^8O normal.	C^3H^8O iso.	$C^4H^{10}O$ iso.	$C^5H^{12}O$. ferment.	Glycol $C^2H^6O^2$.	Glycérine $C^3H^8O^3$.
KOH...	+11,4	+4,3	+0,45	+0,8	−1,5	+1,6	+1,5	»	+14,5
NaOH..	+ 6,3	+1,3	+1,0	+0,6	−2,9	−1,5	−1,6	1. +5,8 2. +6,35	1. +10,6 2. + 7,5 3. + 4,4

Les phénates, les glycolates, les glycérinates (alcools triatomiques) fournissent seuls des valeurs notables et qui ne sont pas fort au-dessous de celles des cyanures; elles ne différeraient probablement pas beaucoup des sulfures, si le calcul en était possible.

Pour les autres alcoolates, les chaleurs de formation sont très faibles, sinon même négatives, conformément à ce qui a été dit plus haut pour l'état solide. Rappelons d'ailleurs que la solidification de l'eau et de l'alcool doivent se compenser approximativement : ce qui tendrait à assimiler les nombres ci-dessus à la formation des composés solides.

Pour les alcoolates polyatomiques, il y a décroissance thermique, à mesure que la basicité augmente.

§ 10. — Formation des sels par la combinaison des anhydrides.

1. Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié la formation des sels à partir de leurs générateurs, acides et bases, rapportés aux formules typiques; c'est-à-dire les acides et les bases monovalents étant assimilés à une molécule d'eau, H^2O. C'est ce que l'on appelait autrefois les acides hydratés et les bases hydratées : la formation saline se ramène ainsi à une équation de sub-

stitution. Mais les sels peuvent aussi être obtenus par voie de combinaison proprement dite, c'est-à-dire par l'addition d'une base anhydre, ou hydratée, avec un acide déshydraté : ce mode de formation répond à la constitution saline, telle qu'elle était envisagée autrefois, et il exprime une réaction plus simple, après tout, que la substitution. Il convient de l'envisager séparément.

2. Soient d'abord les bases et les acides *monovalents*. Les anhydrides ordinaires de ces corps sont représentés par des formules moléculaires qui répondent à des poids doubles des composés normaux :

$$K^2O \quad \text{dérive de } 2KOH - H^2O,$$
$$Az^2O^5 \quad \text{» de } 2AzO^3H - H^2O.$$

Leur action réciproque donnera dès lors naissance à 2 molécules salines

$$K^2O + Az^2O^5 = 2AzO^3H,$$

c'est-à-dire que la combinaison ne change pas le nombre des molécules, pas plus qu'elle ne change dans l'action réciproque des éléments monovalents

$$H^2 + Cl^2 = 2HCl;$$

c'est donc le cas simple et normal de la combinaison chimique.

3. Mais il arrive aussi que certaines bases, telles que l'ammoniaque et les alcalis organiques analogues, se combinent par addition avec les acides normaux

$$AzO^3H + AzH^3 = AzO^3H.AzH^3 \quad \text{ou} \quad AzO^3(Am).$$

Dans ce cas, 2 molécules se réduisent à une seule. Ce cas sera examiné plus loin.

Observons que l'union des bases de cet ordre avec les anhydrides produit une famille spéciale de composés, les amides, dont il n'y a pas lieu de s'occuper ici.

4. De même, il existe certains anhydrides, dérivés d'une molécule unique d'acide monobasique, qui s'unissent par addition avec les bases normales, tels que l'oxyde de carbone, en tant qu'anhydride formique

$$KHO + CO = CHKO^2,$$

ainsi que divers anhydrides et lactones ou olides organiques. Deux molécules se réunissent aussi, dans ce cas, en une seule.

5. Envisageons maintenant les acides et les bases polyvalents.

L'anhydride se change en hydrate normal d'une base bivalente, sans que le nombre d'atomes du métal varie dans la molécule

$$CaO + H^2O = CaO.H^2O.$$

Deux molécules composées se réunissent ainsi en une seule; contrairement à ce qui arrive pour les bases monovalentes.

De même, l'hydrate normal d'un acide bivalent

$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2.$$

Dès lors, les anhydrides correspondants pourront être combinés entre eux avec une réunion de 2 molécules en une seule

$$SO^3 + CaO = SO^4Ca.$$

Tel est le cas des sels normaux, formés par les anhydrides d'une base bivalente et d'un acide bivalent.

6. Mais lorsqu'un tel acide s'unit avec une base monovalente, il y a lieu de distinguer la formation des sels neutres proprement dits, assimilables aux précédents

$$K^2O + SO^3 = SO^4K^2,$$

et la formation des sels acides, formés par addition à partir de l'hydrate basique, au lieu de l'anhydride

$$KHO + SO^3 = SO^4KH.$$

7. Les acides trivalents se ramènent aux cas précédents; ces acides donnant plusieurs séries de sels, dont les unes, d'ordre impair, répondent par leurs types aux dérivés monovalents, et les autres aux dérivés bivalents. Il est trop facile d'en développer les types pour y insister ici.

8. Ces notions préliminaires étant acquises, nous allons présenter le Tableau des résultats numériques observés dans la formation des sels par les anhydrides : d'abord en rapportant les résultats à l'état solide; puis en envisageant l'état gazeux ou liquide



des corps composants, le sel étant toujours pris dans l'état solide. Nous indiquerons seulement les relations générales.

I. — Comparaison des acides anhydres les uns aux autres dans l'état solide.

1. *Acides monobasiques.* — Commençons par les acides monobasiques. Nous donnerons les nombres relatifs à la potasse, à la soude et à la baryte, parce que les déterminations comparatives n'ont été exécutées dans un certain nombre de cas que pour une seule de ces trois bases.

En toute rigueur, il n'existe de mesures que pour deux acides strictement comparables :

Acide azotique.

	Cal
$Az^2O^5 + K^2O$	+128,9
» $+ Na^2O$	+109,6
» $+ BaO$	+ 80,5

Acide iodique.

$I^2O^5 + K^2O$	+106,0
$I^2O^5 + BaO$	+ 69,8

La prépondérance de l'acide azotique anhydre se traduit nettement.

On peut rapprocher des chiffres précédents la chaleur de formation des acétates et des propionates, en retranchant des chiffres observés la chaleur de solidification inconnue, F, des anhydrides, lesquels n'ont été obtenus qu'à l'état liquide. C'est une valeur qui d'ailleurs ne saurait guère surpasser 3 à 4^{Cal}, d'après les analogies. On obtient ainsi :

Acide acétique.

$C^4H^6O^3$ (liq.) $+ K^2O$	+100,9 — F
» $+ Na^2O$	+ 87,3 — F
» $+ BaO$	+ 63,6 — F

Acide propionique.

$C^6H^{10}O^3$ (liq.) $+ K^2O$	+99,3 — F′
» $+ Na^2O$	+88,3 — F′
» $+ BaO$	+60,3 — F′

Ces valeurs sont inférieures à celle de l'acide azotique, mais plus voisines de l'acide iodique, quoique sensiblement moindres. Elles sont presque identiques pour les acides acétique et propionique, comme on pouvait s'y attendre.

2. *Acides bibasiques.* — Nous possédons des données complètes pour cinq acides :

Acide sulfurique.

Sel neutre.		Sel acide.				
$SO^3 + K^2O$...	$+142,4$	$SO^3 + KOH$...	$+63,7$ ou	$2SO^3 + K^2O + H^2O$ sol. $= 2SO^4KH$....	$+168,1$ ou	$+84,0 \times 2$
$+ Na^2O$..	$+123,5$	$+ NaOH$..	$+51,9$	$2SO^3 + Na^2O + H^2O$ sol. $= 2SO^4NaH$...	$+133,0$	$+69,0 \times 2$
$+ BaO$...	$+102,2$					

Acide chromique.

$CrO^3 + K^2O$ .... $+ 99,6$
$+ Na^2O$ .... $+ 79,4$

Acide borique (acide à fonction complexe).

$B^4O^6 + Na^2O$ .... $+112,2$

Acide succinique.

Sel neutre.		Sel acide.				
$C^4H^4O^3 + K^2O$.	$+96,5$	$C^4H^4O^3 + KOH$.	$+34,8$ ou	$2C^4H^4O^3 + K^2O + H^2O$ sol. $= 2C^4H^5KO^4$.	$+110,3$ ou	$+55,1 \times 2$
$+ Na^2O$.	$+82,3$	$+ NaOH$	$+29,5$	$2C^4H^4O^3 + Na^2O + H^2O$ sol. $= 2C^4H^5NaO^4$	$+ 93,2$	$+46,6 \times 2$

Acide phtalique.

$C^8H^4O^3 + Na^2O$ .... $+ 88,4$

On remarquera que l'acide sulfurique surpasse tous les autres; l'acide borique anhydre vient immédiatement après. Les acides chromique, succinique, phtalique donnent des valeurs voisines.

Quant aux sels acides, leur chaleur de formation peut être calculée depuis les hydrates alcalins, ou depuis les anhydrides et l'eau solide. Ce dernier mode est le seul qui soit susceptible de fournir des résultats comparatifs; attendu que, dans le premier calcul, on retranche la chaleur d'hydratation des bases. On voit alors que la formation du sel acide l'emporte dans tous les cas sur celle du sel neutre, rapportée au poids moléculaire de l'acide.

Si l'on compare les données relatives aux acides monobasiques et bibasiques, pour un même nombre d'équivalents de base, on voit que l'acide sulfurique surpasse notablement l'acide azotique; tandis que les anhydrides succinique et phtalique sont comparables aux anhydrides acétique et propionique.

3. *Acides tribasiques.* — Il n'existe qu'un seul acide tribasique, pour lequel on possède quelques données relatives à l'état anhydre, l'acide phosphorique; encore est-ce un acide anormal, à fonction multiple, non comparable aux vrais acides tribasiques de la Chimie organique (acides tricarballytique et aconitique, etc.).

Voici le chiffre relatif au sel tribasique de soude :

$$P^2O^5 + 3Na^2O = 2PO^4Na^3 \ldots\ldots \quad +236,9; \text{ ou } +79,0 \times 3.$$

Cette valeur, rapportée à 1 molécule de base, est inférieure à celles des acides azotique et sulfurique, et même acétique et succinique, quoiqu'elle se rapproche de la dernière. Mais il conviendrait de distinguer entre les trois basicités de l'acide phosphorique, basicités prises ici en bloc; tandis qu'en réalité elles sont fort inégales entre elles, ainsi qu'il a été dit plus haut. On pourra s'en faire quelque idée par les valeurs suivantes, relatives à des sels monobasiques et bibasiques, dont la formule a été doublée pour la rapporter à une molécule d'anhydride :

$$P^2O^5 + K^2O \quad + 2H^2O \text{ sol.} = 2PO^4KH^2 \ldots\ldots\ldots \quad +229,0,$$
$$P^2O^5 + 2Na^2O + H^2O \text{ sol.} = 2PO^4Na^2H \ldots\ldots \quad +192,2; \text{ ou } +96,1 \times 2$$

Sous cette forme, on voit aussitôt la grande inégalité qui existe entre les trois basicités de l'acide phosphorique. La première, calculée pour les sels monopotassiques, surpasse la valeur de celle des acides azotique et sulfurique; ce qui s'explique parce qu'elle com-

prend en plus la fixation de deux molécules d'eau, $2H^2O$, sur le composé

$$P^2O^6K^2 \text{ (ou } 2PO^3K\text{)},$$

qui est lui-même un véritable anhydride. On ne saurait douter qu'il en fût de même pour les sels sodiques, sur lesquels nous ne possédons malheureusement pas de donnée thermique.

Le second chiffre relatif à la basicité de l'acide phosphorique, calculé pour les sels bisodiques, est, au contraire, inférieur à la valeur relative aux sels neutres des acides sulfurique et azotique; tandis qu'il l'emporte sur les chiffres relatifs aux sels neutres des acides organiques, acétique, succinique, phtalique. Toutefois, ce dernier écart est bien moindre. Il est d'ailleurs bien plus marqué si l'on prend, comme terme de comparaison, les sels acides des acides bibasiques (sulfates acides, succinates acides, etc.).

Dans le cas des phosphates, on doit remarquer que les valeurs calculées pourraient être envisagées comme comprenant la chaleur d'hydratation du pyrophosphate

$$P^2O^7Na^2 + H^2O = 2PO^4Na^2H;$$

mais les données expérimentales du calcul nous manquent.

Enfin, la décroissance thermique s'accuse encore davantage, lors de la fixation de la troisième molécule de base, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

$P^2O^5 + 2Na^2O + H^2O$ solide....	$+192,2$; ou $+96,1 \times 2$
$P^2O^5 + 3Na^2O$................	$+236,9$; ou $+79,0 \times 3$
Écart.........	$+44,7$

II. — Anhydrides gazeux.

1. Pour compléter ces résultats, il est utile de donner quelques chiffres relatifs aux anhydrides gazeux, en les complétant par une valeur inconnue, $F + W$, qui représente la chaleur dégagée par leur liquéfaction et leur solidification. Tels sont les anhydrides azoteux, sulfureux et carbonique. Les seuls anhydrides pour lesquels cette valeur ait été mesurée sont l'anhydride azotique, pour lequel $F + W = +12,1$; et l'anhydride sulfurique : $+11^{Cal},8$. C'est donc la valeur moyenne $+12,0$ qu'il conviendrait, jusqu'à nouvel ordre et comme première donnée analogique, de retrancher des valeurs suivantes, pour les acides de cet ordre supposés solides.

2. Sous la réserve de cette soustraction, nous allons comprendre, dans un même Tableau, les acides azoteux, sulfureux et carbonique, en y joignant comme termes de comparaison les nombres calculés pour les anhydrides azotique et sulfurique, gazeux :

	Acides anhydres					
Bases.	azotique Az^2O^5.	azoteux Az^2O^3.	acétique $C^4H^6O^3$.	sulfurique SO^3.	sulfureux SO^2.	carbonique CO^2.
K^2O...........	+141,0	»	+107,6	+154,2	+105,1	+86,3
KOH...........				+ 75,5	»	+34,4
Na^2O...........	+121,7	»	+ 94,0	+135,3	+ 92,8	+75,6
NaOH...				+ 53,7	»	+30,0
BaO...........	+ 92,6	+67,6	+ 70,3	+114,0	»	+55,3

On remarquera ici la prépondérance de l'acide sulfurique, le rapprochement des acides acétique et sulfureux, et la faiblesse relative de l'acide carbonique.

3. L'intervalle entre les sels acides et le sel neutre est bien plus considérable pour l'acide sulfurique (+78,7 pour K; +81,6 pour Na) que pour l'acide carbonique (+51,9 pour K; +45,6 pour Na). La valeur thermique qui répond à cet intervalle est indépendante de l'état gazeux ou solide de l'anhydride.

Enfin l'on a

$2SO^3$ gaz + K^2O + H^2O sol	+191,7 ou +95,8 × 2
$2SO^3$ gaz + Na^2O + H^2O sol	+161,6 ou +80,9 × 2
$2CO^2$ gaz + K^2O + H^2O sol	+109,5 ou +54,7 × 2
$2CO^2$ gaz + Na^2O + H^2O sol	+ 94,2 ou +47,1 × 2

Ces chiffres montrent, sous une nouvelle forme, la prépondérance de l'acide sulfurique. En outre, ils attestent la dépense d'énergie plus grande qui répond à la formation de sels acides, sur la formation des sels neutres rapportés au même poids de base, tel que K^2O ou Na^2O.

En effet, résumons les valeurs relatives aux sels acides, sulfate, succinate, carbonate :

SO^3 sol. comb. avec	SO^4Na^2	+ H^2O sol. dégage :	Cal +14,5	SO^3 gaz : +26,3
$C^4H^4O^3$ sol. »	$C^4H^4Na^2O^4$	+ H^2O sol. »	: +10,9	
CO^2 sol. »	CO^3Na^2	+ H^2O sol. »	: (+7?)	CO^2 gaz : +18,6

Ces valeurs expliquent la tendance si prononcée à la formation des sels acides.

4. *Sels pyrogénés.* — Il convient de les compléter par la chaleur de formation des sels anhydres pyrogénés, sels différant des sels acides par l'élimination de l'eau. Les données sont ici peu nombreuses.

Pyrosulfate.

SO^3 sol. + SO^4K^2........	+26,1	SO^3 gaz..	+37,9

Pyrosulfite.

SO^2 sol. + SO^3K^2........	(+16?)	SO^2 gaz..	+27,7
SO^2 sol. + SO^3Na^2.......	(+ 5?)	SO^2 gaz..	+16,7

Bichromate.

CrO^3 sol. + CrO^4K^2.....	+15,0
CrO^3 sol. + CrO^4Am^2....	+10,3

5. La comparaison entre les sels formés par les divers anhydrides a été établie ici au point de vue des acides seulement. Il conviendrait de faire une comparaison analogue pour les diverses bases. Les Tableaux complets ayant été donnés ailleurs, il suffira de relever ici les rapprochements suivants, dans lesquels les différences entre les nombres relatifs à deux oxydes différents unis à un même acide sont indépendantes de l'état physique de cet acide.

	Az^2O^5 sol.	SO^3 sol.	$C^4H^6O^3$ liq.	CO^2 gaz.
K^2O....	+128,9	+142,4	+100,9	+86,3
Na^2O....	+109,6	+123,5	+ 87,3	+75,6
BaO.....	+ 80,5	+102,2	+ 63,6	+55,3
SrO.....	+ 77,8	+ 95,2	»	+53,7
CaO.....	+ 59,6	+ 82,1	»	+44,7
MgO....	»	+ 53,8	»	+29,2
ZnO.....	»	+ 41,1	»	+16,4
PbO....	+ 43,7	+ 59,2	»	+21,6
Ag^2O....	+ 39,5	+ 56,4	»	+19,2

D'après ces nombres, les différences thermiques entre les sels d'un même acide sont peu différentes pour les acides forts, tels que les acides azotique et sulfurique, avec des écarts sensibles cependant. Entre les termes extrêmes (K^2O et Ag^2O), cet écart est +89,4 pour Az^2O^5, et +86,0 pour SO^3. Mais avec l'acide carbonique, acide plus faible, les écarts sont moindres, se réduisant à +67,1 pour les mêmes oxydes.

Il convient d'ailleurs de se rapporter ici aux détails donnés plus haut pour l'union des acides normaux et des bases normales, rapportés à l'état solide.

III. — Sur la formation des sels ammoniacaux.

1. Les sels ammoniacaux offrent ce caractère exceptionnel d'être constitués par l'addition de leurs composants, tant hydracides qu'acides normaux. Mais nous ne saurions en rapporter la formation à un même état de tous les corps réagissants, ces sels n'offrant à l'état gazeux qu'une existence douteuse ou dissociée, et la chaleur de solidification du gaz ammoniac étant inconnue. Leur formation ne donnera lieu dès lors qu'à des comparaisons imparfaites, que je crois cependant utile de résumer.

2. *Composants gazeux, composé solide.* — Les trois hydracides

du chlore, du brome, de l'iode fournissent des valeurs voisines : +42,6; +45,6; +44,4.

. L'acide fluorhydrique est plus faible : +37,7;

Les acides cyanhydrique (+20,6) et sulfhydrique (+15,0), le sont plus encore; bien entendu en faisant toujours le calcul pour des volumes égaux.

L'acide azotique gazeux (+42,0) donne presque la même valeur que l'acide chlorhydrique; les acides formique et acétique (+34,2 et +30,8, ces chiffres étant calculés pour les acides ramenés à leur densité gazeuse normale) sont fort inférieurs.

3. Si l'on compare avec l'ammoniaque les alcalis analogues, les éthylamines gazeuses donnent des nombres voisins avec l'acide chlorhydrique gazeux, quoique un peu plus forts, en formant des sels solides :

Mono : +45,7; di : +47,0; tri : +45,4

La triméthylamine..................	+39,8
L'amylamine......................	+46,3
La benzylamine....................	+45 environ
La pipéridine......................	+46 ou 47 environ

Mais l'aniline, où la substitution de l'hydrogène a lieu par le groupe phényl, au lieu du groupe méthyl ou congénère, fournit des valeurs notablement plus faibles soit avec HCl gaz, le chlorhydrate étant solide : +35,9, et avec AzO^3H : +36,9. La toluidine fournirait des valeurs du même ordre; car cette base solide, en s'unissant avec l'acide chlorhydrique gazeux pour former un sel solide, dégage : +23,6; valeur que les chaleurs de fusion et de volatilisation de la toluidine ramenée à l'état gazeux accroîtraient d'environ 12 unités.

La faiblesse relative de ces bases paraît répondre au caractère électronégatif du phényl, attesté par la comparaison des composés alcalins des phénols, avec ceux des alcools ordinaires.

3. *Composants liquides, composé solide.* — On citera :

Fluorhydrate : $HF + AzH^3$....	+26,1
Cyanhydrate : $HCy + AzH^3$...	+10,5
{ Sulfate : $SO^4H^2 + AzH^3$.......	+35,5
{ » » $+ 2AzH^3$.....	+58,3; ou +29,1 × 2
Azotate : AzO^3H.............	+30,4
Formiate : CH^2O^2...........	+19,0
Acétate : $C^2H^4O^2$............	+16,4

Ces valeurs donnent une idée de la force relative des acides et de la stabilité des composés.

On remarquera que le sulfate acide l'emporte sur le sulfate neutre, pour une même proportion d'ammoniaque.

5. *Acide solide, ammoniaque gaz, composé solide.*

Azotate : $AzO^3H + AzH^3$.....	+34,2
Sulfate : $SO^4H^2 + AzH^3$......	+39,0
» » $+ 2AzH^3$.....	+67,0; ou +33,5 × 2
Formiate : $CH^2O^2 + AzH^3$.....	+20,9
Acétate : $C^2H^4O^2 + AzH^3$.....	+18,3
Benzoate : $C^7H^6O^2 + AzH^3$....	+17,3
Picrate : $C^6H^3(AzO^2)^3O + AzH^3$	+22,9
Glycollate : $C^2H^4O^3 + AzH^3$...	+21,5
Oxalate : $C^2H^2O^4 + 2AzH^3$...	+48,9; ou +24,3 × 2
Malonate : $C^3H^4O^4 + AzH^3$....	+22,3
» » $+ 2AzH^3$...	+40,5
Succinate : $C^4H^6O^4 + AzH^3$...	+19,6
» » $+ 2AzH^3$.	+37,4

6. En général, la chaleur de formation des sels ammoniacaux, calculée d'après les règles suivies dans l'alinéa ci-dessus, diffère peu des sels sodiques, calculée pour l'état solide : elle lui est souvent inférieure de 4^{Cal} environ par équivalent de AzH^4, comparé à Na. Les valeurs sont presque les mêmes pour la plupart des acides organiques.

7. Voici les données observées avec les alcalis analogues à l'ammoniaque, envisagés à l'état gazeux, le sel étant solide :

Aniline : C^6H^7Az et	AzO^3H..................	+29,1
» »	$\frac{1}{2}SO^4H^2$..................	+28,9
» »	$C^7H^6O^2$.................	+ 2,7

Le sulfate et l'azotate fournissent des valeurs très voisines entre elles, comme il arrive avec l'ammoniaque. D'autre part, ces valeurs sont notablement inférieures à celles de l'ammoniaque, conformément à ce qui a été dit plus haut, et cela même avec les acides les plus énergiques, tels que les acides azotique et sulfurique; l'écart s'accuse davantage pour l'union de la base avec un acide plus faible, tel que l'acide benzoïque.

8. *Base solide.* — Pour compléter ces données, il convient

d'envisager la formation des sels d'alcalis organiques depuis l'état solide de la base. Voici les données connues :

Toluidine :	C^7H^9Az sol. + HCl gaz = sel crist.......	+23,6	
Phénylhydrazine :	$C^6H^8Az^2$ sol. + HCl gaz = sel crist.......	+29,5	
Benzidine :	$C^{12}H^{12}Az^2$ sol. + HCl gaz................	+27,0	Différ. +21,9
	» + 2HCl gaz................	+48,2 ou +24,4×2	

La toluidine donne des valeurs inférieures aux autres bases. Mais la constitution des trois alcalis envisagés ici est trop différente et l'état de dissociation de leurs sels dissous trop prononcé pour permettre une comparaison suivie. Il faudrait en multiplier les termes, si l'on voulait arriver à quelque conclusion autorisée. On remarquera seulement la formation des deux chlorhydrates de benzidine, le premier dégageant plus de chaleur que le second, pour une même proportion d'acide chlorhydrique. Par suite, la seconde addition de cet acide dégage moins de chaleur que la première; conformément à ce qui arrive pour l'addition successive de deux équivalents d'oxyde avec un acide bibasique.

L'urée, qui est un amide plutôt qu'une base, — ou, si l'on aime mieux, une base extrêmement faible et fournissant des sels que l'eau dissocie à peu près complètement, est le seul corps pour lequel nous possédions quelques termes de comparaison complets, relatifs à l'état solide de tous les corps réagissants.

		Cal		
Azotate :	$CH^4Az^2O + AzO^3H$......	+13,8	$CH^4Az^2S + AzO^3H$.....	+9,8
Acétate :	» $+ C^2H^4O^2$.....	+ 1,7		
Oxalate :	» $+ \frac{1}{2}C^2H^2O^4$....	+ 4,3		
Glycollate :	» $+ C^2H^4O^3$.....	+ 2,3		
Amidoacétate :	» $+ C^2H^5AzO^2$...	+ 0,8		
Malonate acide :	» $+ C^3H^4O^4$.....	+ 2,6		

On a encore

Guanidine : $CH^5Az^3 + AzO^3H$...... +32,1

Ces valeurs sont d'accord avec l'ordre thermique des divers acides et le dernier résultat concorde avec l'énergie alcaline bien connue de la guanidine.

§ 11. — Sels doubles et sels acides.

1. Les sels doubles sont extrêmement nombreux en Chimie; ils peuvent être obtenus à l'état cristallisé, soit anhydres, soit combinés à un certain nombre de molécules d'eau. Les sels acides s'y rattachent, en les regardant comme des sels d'hydrogène.

La chaleur propre de formation de ces composés est susceptible d'être définie aisément par expérience.

J'ai étudié avec M. Ilosvay la formation, par voie de fusion, d'un certain nombre de ces sels anhydres; formation qui donne lieu à des remarques spéciales (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 198-343).

A l'état dissous, la plupart des sels doubles se dissocient plus ou moins complètement. Cependant, un certain nombre subsistent dans cet état; leur existence étant attestée à la fois par certaines réactions et par une chaleur de formation propre, développée lors du mélange des dissolutions. Mais, avant d'entrer dans le détail des faits, il convient de dire à quelles idées théoriques on peut les rattacher.

I. Acides polyvalents.

2. En principe, ces idées sont très claires, lorsqu'il s'agit des *acides polyvalents,* ou des *bases polyvalentes.* Aussi commencerai-je par cet ordre de fonctions avant de parler des acides monovalents. Par exemple, l'acide sulfurique forme un sulfate neutre et un sulfate acide de potassium, ou de sodium

$$SO^4K^2 \text{ et } SO^4KH; \quad SO^4Na^2 \text{ et } SO^4NaH;$$

et l'on conçoit l'existence d'un sulfate double

$$SO^4KNa.$$

De même, les sulfhydrates et sulfures

$$K^2S \text{ et } KHS.$$

De même, les phosphates

$$PO^4K^3; \quad PO^4K^2H; \quad PO^4KH^2;$$

les tartrates

$$C^4H^4K^2O^6 \text{ et } C^4H^5KO^6;$$



ainsi que le tartrate double

$$C^4H^4KNaO^6.$$

De même, les sels doubles dérivés d'un métal bivalent et de deux radicaux monovalents, tel que le chlorobromure de baryum

$$BaClBr,$$

le chlorocyanure de mercure

$$HgClCy.$$

Ce sont là des cas typiques pour la théorie, cas faciles à réaliser pour les sels acides, mais exceptionnels en ce qui touche les sels doubles proprement dits : comme si ceux-ci représentaient en réalité des combinaisons formées par un plus grand nombre de molécules, ajoutées les unes aux autres. Par exemple, le chlorocyanure de mercure répond en réalité à la formule doublée (t. II, p. 363)

$$HgCl^2.HgCy^2.$$

3. Donnons les nombres relatifs aux exemples ci-dessus, afin de préciser les idées :

Bisulfates :

$SO^4K^2 + SO^4H^2$ sol.	$= 2SO^4KH$ sol......	$+15,0$,	ou $+7,5\times2$
$SO^4Na^2 + SO^4H^2$	$= 2SO^4NaH$........	$+17,0$,	ou $+8,5\times2$
$SO^4Am^2 + SO^4H^2$	$= 2SO^4AmH$.	$+15,6$,	ou $+7,8\times2$

Dans l'état dissous, le mélange de la dissolution du sulfate neutre et de l'acide sulfurique donne lieu, au contraire, à une absorption de chaleur; soit, pour chaque molécule dissoute dans $200H^2O$: $-2,0$ avec K^2; $-1,9$ avec Na^2; $-1,85$ avec Am^2. Mais cette absorption de chaleur, purement apparente, résulte de la différence entre les chaleurs de dissolution réunies du sel neutre et de l'acide, opposées à celle du bisulfate (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 322). Elle varie avec les proportions relatives d'eau, d'acide et de sel neutre : ce qui montre qu'il s'agit bien d'un sel acide, dissocié à des degrés différents, suivant les proportions relatives des composés. J'ai développé ailleurs ces équilibres : leur existence confirme ce qui a été dit tout à l'heure, relativement à la constitu-

tion polymoléculaire des sels acides. A ce point de vue, il est utile de remarquer que l'on observe également une absorption de chaleur, — absorption voisine, en général, de o,8, — lorsqu'on mélange la solution étendue d'un sulfate de métal bivalent (Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni), avec une solution étendue de SO^4H^2. Les sels ferriques, au contraire, donnent lieu à un dégagement de chaleur.

Nous ne possédons pas de données thermiques pour le sel double SO^4KNa.

On ne parlera donc ici que des sels doubles qui dérivent à la fois de métaux monovalents et bivalents :

$SO^4K^2 + SO^4Mg$..	+8,8	$SO^4K^2 + SO^4Mn$..	+0,8	$SO^4K^2 + SO^4Cu$..	+0,2
$SO^4Na^2 + SO^4Mg$.	+4,3	$SO^4Na^2 + SO^4Mn$.	+1,2	» ..	»
» ..	»	$SO^4Na^2 + SO^4Zn$..	+3,0	» ..	»

La réaction des deux composants dissous est négligeable.

La formation des aluns à base d'alumine, dans l'état cristallisé, se complique de la combinaison du sel double avec un grand nombre de molécules d'eau. Elle n'est pas suffisamment connue pour l'état anhydre. A l'état dissous, il n'y a que des phénomènes thermiques peu appréciables. Cependant la réaction du sulfate ferrique sur le sulfate de potassium dissous donne lieu à une absorption de chaleur.

$3SO^3.Fe^2O^3$ diss. + $3SO^4K^2$ diss. —2,7 ; soit —0,4 pour SO^4H^2 combiné.

Cette absorption paraît attribuable à la dissociation partielle du sulfate ferrique et à la réaction de l'acide sulfurique résultant sur le sulfate de soude.

Signalons encore le sel double suivant :

Hyposulfite cristallisé :

$2S^2O^3Na^2 + S^2O^2Pb$........................ $+10^{Cal},6$

4. Les sulfhydrates méritent une attention particulière. Nous les rapporterons à l'état gazeux de l'hydracide, faute de connaître la chaleur de solidification de cet acide :

H^2S gaz + K^2S = 2KHS solide........ $+13^{Cal},1$, ou $+6,5\times2$
H^2S gaz + Na^2S = 2NaHS solide...... $+18^{Cal},5$, ou $+9,1\times2$

Dans des liqueurs diluées, H^2S dégage, en agissant sur une



solution de K^2S, précisément autant de chaleur qu'en agissant sur une solution étendue de KOH : ce qui signifie que K^2S est décomposé par l'eau, H^2O, de façon à former KHS + KOH ; réaction comparable à celle d'un alcoolate.

De même, H^2S avec Na^2S ; H^2Se dissous avec K^2Se, etc.

Ainsi, les sulfures normaux, K^2S, Na^2S, n'existent en proportion notable que dans les liqueurs concentrées et à l'état d'équilibre dissocié ; ce qui donne lieu à des observations inverses de celles qui caractérisent les bisulfates. L'acide sulfhydrique se comporte en réalité comme le ferait, en Chimie organique, un corps doué de la double fonction d'acide monobasique et d'alcool monovalent : l'acide glycollique ou lactique, par exemple.

5. Soient maintenant les sels organiques des *acides bibasiques typiques*, tels que les acides $C^nH^{2n-2}O^4$ et analogues.

Oxalates :

$C^2K^2O^4 + C^2H^2O^4$ sol. $= 2C^2HKO^4$ crist... $+11^{Cal},5$, ou $+5,7\times2$
$C^2Na^2O^4 + C^2H^2O^4 = 2C^2HNaO^4$ crist.. $+3^{Cal},8$, ou $+1,9\times2$

A l'état de dissolutions étendues, l'une et l'autre de ces réactions absorbent $-0,7$; ce qui s'explique, comme pour les bisulfates, par l'inégale valeur des chaleurs de dissolution des trois corps mis en expérience. La réaction, d'ailleurs, circonstance remarquable, ne s'arrête pas là : en effet, il existe des quadroxalates cristallisés, formés aussi avec dégagement de chaleur, depuis leurs composants solides.

$C^2HKO^4 + C^2H^2O^4$ .... $+3^{Cal},8$

L'existence d'un semblable sel montre bien le caractère polymoléculaire des sels doubles.

On a pareillement pour les sels solides des acides homologues :

Malonates :

$C^3H^2K^2O^4 + C^3H^4O^4$	$+9,2$, ou $+4,6\times2$
$C^3H^2Na^2O^4 + C^3H^4O^4$	$+10,4$, ou $+5,2\times2$
$C^3H^2Li^2O^4 + C^3H^4O^4$	$+3,4$, ou $+1,7\times2$
$C^3H^2Am^2O^4 + C^3H^4O^4$	$+3,1$, ou $+1,5\times2$
$C^3Br^2K^2O^4 + C^3Br^2H^2O^4$	$+5,0$, ou $+2,5\times2$

d'autre part, il existe un quadromalonate :

$C^3H^3KO^4 + C^3H^4O^4$ .... $+4,0$

Succinates

$C^4H^4K^2O^4 + C^4H^6O^4$ .... + 6,2, ou +3,1 × 2
$C^4H^4Na^2O^4 + C^4H^6O^4$ .... + 0,4, ou +0,2 × 2
$C^4H^4Am^2O^4 + C^4H^9O^4$ .... + 1,8, ou +0,9 × 2

Isosuccinate :

$C^4H^4K^2O^4 + C^4H^6O^4$ .... + 7,3, ou +3,6 × 2

Glutarate :

$C^5H^6K^2O^4 + C^5H^8O^4$ .... + 8,6, ou +4,3 × 2

Pyrotartrate :

$C^5H^6K^2O^4 + C^5H^8O^4$ .... + 4,4, ou +2,2 × 2

Les valeurs relatives à la chaleur de formation des sels acides sont donc notables, et même voisines, dans la série des acides homologues; avec une certaine tendance au décroissement. Remarquons cependant que les chiffres relatifs à la formation des sels acides ne sont nullement comparables à ceux que l'on observe dans la neutralisation des bases par les acides : il s'agit évidemment d'un ordre de combinaisons résultant d'affinités beaucoup plus faibles; ce qui répond en outre à leur dissociation par l'eau.

6. Le seul *acide-alcool monobasique*, c'est-à-dire bivalent par une double fonction, dont on ait étudié les sels acides au point de vue thermique est l'acide glycollique, dont les sels bibasiques doivent être assimilés aux alcoolates. A l'état solide :

Glycollates :

$C^2H^4O^3 + C^2H^3NaO^3$ .... +2,9
$C^2H^4O^3 + C^2H^3AmO^3$ .... +3,9

Parmi les *acides bibasiques avec fonction alcoolique* additionnelle, on a obtenu les valeurs suivantes :

Tartronate :

$C^3H^2K^2O^5 + C^3H^4O^5 = 2C^3H^3KO^5$ .... + 8,0, ou +4,0 × 2

Malates :

$C^4H^4K^2O^5 + C^4H^6O^5$ .... + 9,6, ou +4,8 × 2
$C^4H^4Na^2O^5 + C^4H^6O^5$ .... + 1,8, ou +0,9 × 2

Tartrates :

$C^4H^4K^2O^6 + C^4H^6O^6 = 2C^4H^5KO^6$ .... $+16,8$, ou $+9,4 \times 2$
$C^4H^4Na^2O^6 + C^4H^6O^4$ .... $+6,2$, ou $+3,1 \times 2$

On remarquera la forte valeur relative au bitartrate de potasse, sel dont tant de caractères attestent la stabilité spéciale.

7. Joignons ici le sel de Seignette, le seul *sel double normal bibasique d'acide bivalent* qui ait été l'objet de mesures :

$$C^4H^4K^2O^6 + C^4H^4Na^2O^6 = 2C^4H^4NaKO^6 \text{.........} +0,2$$

Ce chiffre montre combien est faible l'affinité des deux sels anhydres : c'est à la faveur de l'eau de cristallisation et de l'énergie résultant de sa solidification que la formation du sel cristallisé se réalise.

Il existe beaucoup d'autres sels doubles en Chimie organique; mais ils n'ont guère été étudiés.

8. Parmi les *acides tribasiques,* on citera les *tricarballylates* (acide normal)

$C^6H^5K^3O^6 + 2C^6H^8O^6 = 3C^6H^7KO^6$ .... $+9,8$, ou $+3,3 \times 3$
$C^6H^6K^2O^6 + C^6H^8O^6 = 2C^6H^7KO^6$ .... $+2,3$, ou $+1,1 \times 2$

et les *citrates* (acide-alcool)

{ $C^6H^5K^3O^7 + 2C^6H^8O^7 = 3C^6H^7KO^7$ .... $+18,4$, ou $+6,1 \times 3$
{ $C^6H^6K^2O^7 + C^6H^8O^7 = 2C^6H^7KO^7$ .... $+5,3$, ou $+2,6 \times 2$
{ $C^6H^5Na^3O^7 + 2C^6H^8O^7$ .... $+16,7$, ou $+5,6 \times 3$
{ $C^6H^6Na^2O^7 + C^6H^8O^7$ .... $+7,8$, ou $+3,9 \times 2$

9. Il convient maintenant d'examiner les *sels doubles des métaux bivalents.* Un premier exemple est fourni par le chlorobromure de baryum

$$BaCl^2 + BaBr^2 = 2BaClBr \text{....................} +2^{Cal},0$$

sel obtenu par fusion. Mais il est possible que ce sel soit formé par simple addition, c'est-à-dire qu'il ait un poids moléculaire double tel que

$$BaCl^2.BaBr^2, \text{ répondant à ....} +4^{Cal},0$$

Des exemples mieux définis sont fournis par les cyanures. Ainsi,

il existe un composé cristallisé bien défini, répondant à la formule suivante :

$$HgCl^2 + HgCy^2 = 2HgClCy;$$

cependant sa chaleur de formation, rapportée à l'état solide, a été trouvée nulle.

II. ACIDES MONOVALENTS.

Les sels acides et les sels doubles qui viennent d'être énumérés répondent à des types normaux; mais ils ne comprennent qu'un petit nombre de cas étudiés, au point de vue thermique. La plupart des sels acides et des sels doubles échappent en effet à cette classification et doivent être rapportés à des types plus généraux, formés par addition. Nous examinerons d'abord les sels acides et sels doubles dérivés des hydracides. Dans leur formation il arrive souvent, sinon toujours, qu'il se constitue des *acides métalliques complexes*, dont les sels doubles sont en réalité les dérivés. C'est ainsi que les cyanures doubles les plus importants sont en réalité les sels des acides ferrocyanhydrique et analogues. Il existe bien d'autres exemples du même ordre. Aussi croit-on utile d'énumérer les faits connus aujourd'hui.

1. *Fluorhydrates.* — L'acide fluorhydrique, monobasique, forme des fluorhydrates, avec un dégagement de chaleur considérable. Ces sels interviennent dans l'équilibre des dissolutions (¹) :

$HF + KF = KF.HF$	$+21^{Cal},1$	avec HF liq.....	$+13,9$
$HF + NaF = NaF.HF$	$+17^{Cal},1$	avec HF liq.....	$+9,9$

Une partie de cette chaleur est due à la condensation du gaz fluorhydrique. Mais celle-ci dégage $+7,2$ seulement, valeur que la chaleur de solidification ne saurait augmenter que d'une faible quantité : il reste donc une chaleur de formation propre fort considérable.

Ce ne sont pas d'ailleurs les seules combinaisons de cet ordre; car M. Güntz en a obtenu deux autres cristallisées :

KF.2HF...	$+35,2$	avec 2HF liq...	$+20,8$	2ᵉ HF liq...	$+6,9$
HF.3HF...	$+47,1$	avec 3HF liq...	$+25,5$	3ᵉ HF liq...	$+4,7$

(¹) BERTHELOT et GUNTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. III, p. 355.

Les fluorures doubles existent; mais ils n'ont pas été étudiés au point de vue thermique.

2. *Chlorhydrates et analogues.* — Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique forment des sels acides avec un grand nombre de chlorures, bromures, iodures métalliques. Quelques-uns de ces composés seulement ont été étudiés au point de vue thermique :

HBr gaz. + $n NaBr$ sol., dégage .... $+10^{Cal},8$;

mais le composé lui-même n'a pas été isolé :

$CdCl^2 + 2HCl + 7H^2O$ liq. $= CdCl^2.2HCl.7H^2O$ crist. .... $+40^{Cal},2$

Ce chlorhydrate renferme de l'eau de cristallisation, c'est-à-dire que sa chaleur de formation répond à un phénomène complexe.

Le chlorure de mercure et l'acide chlorhydrique forment plusieurs chlorhydrates cristallisés, non étudiés thermiquement. Leur persistance (à l'état dissous) dans les dissolutions est attestée par la mesure suivante :

$HgCl^2$ dissous + $2HCl$ dissous, dégage .... $+1,0$

Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent lieu à des résultats plus nets avec les sels de mercure.

En effet, on a trouvé

$HgBr^2$ dissous + $4HBr$ dissous .... $+3,1$
HgI^2 crist. + $4HI$ dissous .... $+5,6$

Il se forme ainsi, je le répète, des acides complexes véritables, susceptibles d'engendrer, par leur neutralisation, des sels réputés doubles; en réalité, ils appartiennent à des types analogues aux cyanures complexes (t. II, p. 355, 358, 362, 374).

De même, il existe un iodhydrate plombique cristallisé

$PbI^2 + HI$ gaz. + $5H^2O$ liq. .... $+23^{Cal},3$

et plusieurs iodhydrates argentiques cristallisés, tels que

$3AgI + HI + 7H^2O$ liq. .... $+21^{Cal},6$

Mais ces derniers composés renferment de l'eau de cristallisation, qui complique le phénomène.

L'or, le platine et le palladium constituent également des chlorhydrates analogues :

$AuCl^3$ dissous + HCl dissous.....	+ 4,6		
$AuBr^3$ dissous + HBr dissous.....	+ 7,7		
$PtCl^4$ solide + 2HCl dissous......	+24,8	$PtCl^4$ dissous.......	+5,2
$PtBr^4$ solide + 2HBr dissous......	+18,3	$PtBr^4$ dissous.......	+8,4
$PdCl^2$ dissous + 2HCl dissous....	+ 4,5		

Les chlorhydrates d'or, de platine, de palladium constituent en réalité des acides complexes (t. II, p. 385), susceptibles de former des sels. L'acide chloroplatinique, en particulier, exige, pour être saturé, 2 équivalents de base, 2NaOH, et dégage par là, à l'état de dissolution, la même quantité de chaleur que l'acide chlorhydrique libre, s'unissant à la même proportion de base.

Voici la chaleur de formation de quelques-uns de ces sels doubles, toujours rapportée à l'état solide :

	Cal		
$PtCl^4$ + 2KCl........	+30,2	$PtBr^4$ + 2KBr......	+16,4
$PtCl^4$ + 2NaCl......	+14,1	$PtBr^4$ + 2NaBr.....	+ 5,6
$PtCl^4$ + 2AgCl......	+ 7,7	$PtBr^4$ + 2AgBr.....	+10,4
$PtBr^2$ + 2KBr.......	+ 4,9		

Citons encore :

$SnCl^4$ liq. + 2KCl sol......................	$+22^{Cal},65$
$SnCl^4$ gaz................................	$+30^{Cal},3$

On voit que ces formations répondent à des dégagements de chaleur considérables et qu'aucune théorie n'a le droit de négliger.

3. *Fluosilicates et analogues.* — L'acide fluosilicique, $SiF^4.2HF$, l'acide fluoborique et divers acides fluorés complexes, appartiennent à des types complexes spéciaux : leur chaleur propre de neutralisation a été donnée ailleurs. Bornons-nous à citer la chaleur de formation de quelques-uns de leurs sels, qui constituent les formes les plus générales, dans l'ordre que nous étudions en ce moment :

		Cal
SiF^4 gaz +	2KF sol..........................	+52,8
»	2NaF............................	+35,4
»	2LiF............................	+25,2
»	2AmF...........................	+35,4

4. *Sels doubles: dérivés des chlorures et analogues.* — Il existe un grand nombre de chlorures doubles, la plupart formés par l'association d'un chlorure simple bivalent avec un chlorure simple monovalent, constituant des types qui semblent jouir d'une stabilité spéciale. Lorsqu'on les prépare par voie humide, ils retiennent d'ordinaire de l'eau de cristallisation, dont le rôle thermique sera examiné dans un paragraphe spécial; nous ne parlerons ici que des composés anhydres. Voici les valeurs qui les caractérisent :

			Cal		
		$CaCl^2 + 2KCl$....	+2,5 (par fusion)		
		$BaCl^2 + 2KCl$....	+1,5 (d°)		
$MgCl^2 + KCl$.....	+3,1	»	»	$MgCl^2 + 4KCl$..................	+4,1
»	»	$PbI^2 + 2KI$......	+0,9	»	»
$HgI^2 + KI$........	+2,4	$HgCl^2 + 2KCl$...	+3,8		
$HgCl^2 + KCl$.. ...	+2,4			$HgBr^2$ diss. + 4 KBr diss. = sel diss..	+4,0

{ $AgBr + KBr$: état initial de AgBr..... .... +2,6
{ » état final........................ —0,4

{ $AgI + KI$: état initial de AgI. .... +3,8
{ » état final.......... .... —1,8

{ $AgI + 3KI$: état initial de AgI...... +4,7
{ » état final.............. —0,9

5. Ces rapports multiples traduisent la constitution de sels doubles, existant à l'état de types polymoléculaires; types d'ailleurs qui existent également, d'après bien des observations, pour les sels réputés simples. Le fait est surtout frappant pour les sels doubles d'argent, dont la chaleur de formation est positive, ou négative, suivant que l'on envisage l'état initial des bromures et iodures d'argent précipités, ou bien l'état qu'ils acquièrent au bout de quelque temps. Les iodures doubles de mercure offriront sans doute des phénomènes analogues, lorsqu'on les étudiera de plus près. On peut rapporter à une cause analogue la formation avec valeur négative d'un iodure de plomb complexe cristallisé :

$$3\,PbI^2 + 4\,KI : -0,9.$$

6. La complexité des types salins ainsi formés montre que les théories actuelles sont loin d'exprimer la capacité de saturation complète des combinaisons chimiques. En effet, non seulement il se forme ainsi des sels doubles, au delà des limites réputées normales de saturation, telles que

$$HgCl^2.KCl;\quad HgCl^2.2KCl;$$

mais ces sels doubles se combinent à leur tour entre eux, pour former de nouvelles combinaisons cristallisées

$$2(HgCl^2.KCl) + (HgCl^2.2KCl) = 3HgCl^2.4KCl.$$

La chaleur de formation du dernier composé est sensiblement nulle, l'énergie des systèmes s'épuisant par degrés, dans ces combinaisons successives.

7. *Cyanures doubles et sels dérivés.* — Les cyanures forment un groupe à part; on y rencontre même des sels doubles à radicaux positif et négatif différents. Mais, en dehors des cyanoferrures et cyanoferrides, étudiés dans d'autres Chapitres, on n'a guère examiné que les composés du mercure et de l'argent.

Composés de l'argent :

$AgCy + KCy = AgCy.KCy$	$+11^{Cal},9$
Action de KCy dissous sur AgCy précipité, avec formation du sel double dissous	$+6^{Cal},5$



Il se constitue ainsi un véritable acide argento-cyanhydrique, que l'on peut isoler (à l'état dissous), en précipitant le potassium par l'acide tartrique (t. II, p. 374).

Composés du mercure :

$HgCy^2 + 2KCy$......	+17,6	Tous corps dissous...	+0,2

Il se constitue également ici un type stable, qui peut être dérivé d'un acide hydrargyro-cyanhydrique, non isolé.

Nous connaissons en outre, à l'état cristallisé, les sels suivants :

$HgCy^2 + KCl$........	+1,6	Tous corps dissous....	+0,2
$HgCy^2 + KBr$........	+3,9	»	+0,5
$HgCy^2 + KI$.........	+6,5	»	+2,7

8. *Oxacides monovalents.* — Nous avons exposé d'abord les faits observés avec les hydracides, relativement aux sels acides et aux sels doubles, parce qu'ils se présentent avec un caractère plus simple dans les théories actuelles, fondées sur la saturation réciproque des éléments. Mais il existe des faits analogues, constatés avec les oxacides, faits qu'il convient d'examiner maintenant : nous commencerons par les oxacides monovalents.

Iodate cristallisé :

$IO^3K + IO^3H = I^2O^6KH$...	+3,3	Tous les corps dissous.....	+0,2

Acétates acides cristallisés :

$C^2H^4O^2$ solide + $C^2H^3NaO^2$....................	+0,1
$2C^2H^4O^2$ solide + $C^2H^3NaO^2$..................	+5,5

L'eau dissocie cet ordre de sels, tout en laissant subsister quelque dose dans les dissolutions.

Les autres acides de la formule $C^nH^pO^2$ fournissent aussi des sels acides et des sels doubles; mais dont l'étude est à peine ébauchée.

Je rappellerai pour mémoire les sels acides des acides-alcools, tels que l'acide glycollique (p. 439).

§ 12. — Sels basiques.

1. Les sels basiques sont nombreux, particulièrement dans l'étude des métaux polyvalents; leur chaleur de formation, souvent

considérable, intervient dans un grand nombre de réactions. Lorsqu'on opère par voie humide, elle se complique souvent, en raison de l'union simultanée de l'eau avec le produit. La plupart des faits connus, au point de vue thermique, ont été étudiés par M. André (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. III, p. 66). En voici le résumé pour l'état anhydre :

$CaCl^2 + 3CaO$.	+8,4						
$MgCl + MgO$.	+20,0						
$CuCl^2 + 3CuO$	+1,3						
$PbCl^2 + PbO$..	+5,3	$2PbO$...	+6,6	$3PbO$...	+6,7		
$PbBr^2 + PbO$..	+3,3	$2PbO$...	+4,7	$3PbO$...	+6,3		
$PbI^2 + PbO$..	+3,6	» ...	»	» ...	»		
$HgCl^2 + HgO$.	+3,3	$2HgO$...	+6,3	$3HgO$...	+8,0	$4HgO$...	+10,0
$HgCy^2 + HgO$.	+2,6	» ...	»	» ...	»	» ...	»

On voit par là que la chaleur de formation des oxychlorures est loin d'être négligeable. Elle croît avec le nombre de molécules d'oxyde fixé.

On a encore

$SO^4Hg + 2HgO$............................ +10,8

Dans l'état dissous, l'union de l'hydroxyde avec le sel neutre, pour former un sel basique soluble, ne donne lieu qu'à des effets négligeables : du moins pour les oxydes ferrique, zincique, plombique, qui ont été étudiés sous ce point de vue.

2. *Sels ammoniacaux.* — L'ammoniaque se fixe sur divers sels par voie d'addition, en formant des composés qui peuvent être regardés : soit comme des sels basiques proprement dits; soit comme les sels de bases complexes, analogues aux bases organiques. Ce sujet demande à être approfondi. Voici les données mesurées sur quelques chlorures anhydres; elles se rapportent au gaz ammoniac, dont la chaleur de solidification devrait être déduite, pour obtenir des résultats comparables :

$CaCl^2 + 2AzH^3$...	+28,1	$4AzH^3$...	+48,6	$8AzH^3$...	+88,2
$ZnCl^2 + 2AzH^3$...	+44,2	» ...	+68,2	$6AzH^3$...	+90,0
$AgCl + AzH^3$.....	+10,6				
$2AgCl + 3AzH^3$..	+11,6				

CHAPITRE X.

SUR LA FORMATION DES HYDRATES.

1. La fixation et l'élimination de l'eau comptent parmi les opérations les plus importantes de la Chimie. En Chimie minérale, elles jouent surtout un rôle essentiel dans la transformation des composés oxygénés binaires, en bases et en acides normaux. Ce double phénomène donne naissance aux anhydrides. Il se produit : tantôt sans changement dans le nombre de molécules, ce qui est le cas des composés monovalents.

Acides :

$$Az^2O^5 + H^2O = 2AzO^3H.$$

Bases :

$$K^2O + H^2O = 2KOH;$$

tantôt avec diminution du nombre de molécules, réduit généralement à moitié, dans le cas des composés polyvalents.

Acides :

$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2; \qquad P^2O^5 + 3H^2O = 2PO^4H^3;$$

Bases :

$$BaO + H^2O = BaO.H^2O.$$

L'élimination de l'eau aux dépens des acides polyvalents, ou de leurs sels acides, donne lieu aux acides et sels pyrogénés.

Acide pyrosulfurique :

$$2SO^4H^2 - H^2O = S^2O^7H^2; \qquad 2SO^4KH - H^2O = S^2O^7K^2.$$

Acide métaphosphorique :

$$PO^4H^3 - H^2O = PO^3H, \qquad PO^4KH^2 - H^2O = PO^3K.$$

Acide pyrophosphorique :

$$2PO^4H^3 - H^2O = P^2O^7H^4; \qquad 2PO^4K^2H - H^2O = P^2O^7K^4.$$

Les oxysels ammoniacaux donnent lieu à des types spéciaux, l'hydrogène ammoniacal tendant à être éliminé, uni avec une dose correspondante d'oxygène, pour former les amides et les nitriles :

$$\begin{cases} CO^2.AzH^3.H^2O - H^2O = CO^2AzH^3, \\ \quad » \quad - 2H^2O = COAzH \text{ (ac. cyanique)}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} CO^2.2AzH^3.2H^2O - 3H^2O = COAz^2H^4 \text{ (urée)}, \\ \quad » \quad - 4H^2O = CAz^2H^2 \text{ (cyanamide)}. \end{cases}$$

Ce n'est pas tout; l'eau se combine aussi aux corps les plus variés, pour former des hydrates, réputés d'ordre secondaire, tels que les hydrates d'éléments :

$$Cl^2 + 10H^2O;$$

les hydrates des gaz liquéfiés :

$$Az^2O + 6H^2O;$$

les hydrates d'hydracides, ou d'alcalis hydrogénés :

$$HCl + 2H^2O; \quad HCl + 6,5H^2O; \quad AzH^3 + H^2O; \quad \text{etc.};$$

les hydrates d'oxacides et d'oxybases normaux :

$$SO^4H^2 + 2H^2O,$$
$$KOH + 2H^2O;$$

les hydrates salins :

$$BaCl^2 + 2H^2O,$$
$$CaCl + 6H^2O.$$

Un même acide, base ou sel, peut d'ailleurs former plusieurs hydrates successifs.

En Chimie organique, les mêmes types de composés existent et l'on connaît en outre des types nouveaux, résultant de l'existence d'une multitude de composés ternaires, qui contiennent à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène, éliminables à l'état d'eau. Ainsi les alcools, en perdant de l'eau, forment successivement des éthers, correspondant aux anhydrides basiques, ou acides, et des carbures d'hydrogène. Les acides produisent des olides ou lactones, etc. Nous réserverons l'étude thermique de ces réactions pour le Livre consacré à la Chimie organique.

2. En général, la formation des hydrates donne lieu à une considération capitale, au point de vue de la Mécanique chimique [1]. En effet, dans ces hydrates on constate l'existence d'une tension de la vapeur d'eau, sensible à une température déterminée, et spécialement dès la température ordinaire. Cette tension répond à la tension de dissociation de l'hydrate.

Quand elle est nulle, l'hydrate est stable; il ne s'effleurit pas et il intervient dans les réactions avec sa chaleur totale de formation. Il n'en est pas ainsi seulement pour l'hydrate à l'état isolé; en effet, les faits relatifs à la statique chimique des dissolutions indiquent qu'il en est généralement de même pour ces dernières; c'est-à-dire que : *les hydrates qui sont privés de tension à l'état isolé subsistent en général sans être dissociés dans leurs dissolutions.*

Les hydrates stables de cette nature sont d'ordinaire formés avec des dégagements de chaleur notables.

Ajoutons qu'un même corps, acide, base ou sel, peut constituer divers hydrates : tels que les plus simples soient stables; tandis que les hydrates plus compliqués possèdent une certaine tension de vapeur. Dans les cas de ce genre, le composé qui intervient de préférence, lors des réactions accomplies en présence de l'eau, n'est pas le corps anhydre, mais l'hydrate stable. Cet hydrate, s'il est susceptible de former des combinaisons plus hydratées, peut être hygrométrique, et même déliquescent, pour son propre compte; tandis que les hydrates plus avancés, dérivés du même corps anhydre, seront efflorescents ou déliquescents, suivant la tension actuelle de la vapeur d'eau atmosphérique : ils tendent à absorber, ou à dégager de la vapeur d'eau.

3. Voici quelques relations numériques dignes d'intérêt, relatives à l'addition successive de l'eau aux acides liquides. On les signale ici sous une forme purement empirique; faute de données suffisantes relatives aux changements de tension de l'eau et de l'acide (ou de base), tels qu'il résultent de la combinaison successive de l'eau : ces changements de tension devant fournir la règle véritable du phénomène.

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 366.

Acides et bases + eau : équivalents successifs.

	Acide azotique AzO^3H.	Acide sulfurique $\frac{1}{2}SO^4H^2$.	Acide chlorhydrique HCl.	Potasse KHO.	Soude NaHO.	Ammoniaque AzH^3.
+ 1er $\frac{1}{2}H^2O$ dégage..	+ 2,00	+3,14	»	»	»	»
2^e $\frac{1}{2}H^2O$............	+ 1,31	+1,54	»	»	»	»
3e »	+ 0,82	+0,87	»	»	»	2 × 0,40 (3e et 4e)
4e »	+ 0,70	2 × 0,50 (4e et 5e)	»	»	»	
5e et 6e dégagent.....	+ 2 × 0,55	4 × 0,23 (6e à 9e)	2 × 0,77	»	1,0 (6e)	2 × 0,09
7e et 8e......	+ 2 × 0,31		2 × 0,51	2 × 0,45	2 × 0,48	4 × 0,03 (7e à 10e)
9e et 10e............	+ 2 × 0,19	»	2 × 0,28	2 × 0,23	»	
11e au 20e...........	+10 × 0,065	10 × 0,065	10 × 0,13	10 × 0,07	»	»

Il ressort de ce Tableau que la chaleur, dégagée par l'addition d'un équivalent d'eau avec les acides et les bases, décroît en général, suivant une loi analogue à une progression géométrique, quand les équivalents d'eau (n) croissent en progression arithmétique. On a donc à peu près

$$Q = \frac{A}{\rho^n},$$

ρ étant un nombre voisin de l'unité, un peu variable d'ailleurs, et de la forme $\frac{n}{n+b}$.

Hess, ayant remarqué le premier ce rapprochement, en avait conclu l'existence d'une unité thermique, commune aux réactions chimiques (*Annales de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LXXIV, p. 325, et surtout, 3e série, t. IV, p. 314). Mais les valeurs numériques relatives à la potasse, à l'ammoniaque, à l'acide azotique, à l'acide sulfurique, aux hydracides, etc., diffèrent beaucoup, comme on peut le voir au Tableau de la page précédente. Bref, il ne paraît pas que la tentative faite par ce savant pour découvrir ici des nombres qui fussent multiples d'une même unité générale, tentative reproduite dans ces derniers temps (p. 201), soit confirmée par l'expérience.

Cependant, la relation même qui existe entre les quantités de chaleur successivement dégagées donne lieu à une remarque intéressante.

En effet, Becquerel, dans ses expériences sur la force électromotrice des solutions acides ou alcalines (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXVII, p. 1132), a été conduit à représenter ces forces par une expression $x = \frac{a}{r^n}$, tout à fait analogue à la précédente, et les travaux plus récents des physiciens confirment cette relation. A la vérité, les valeurs numériques de la fonction thermique, tout en suivant une marche pareille, ne sont pas identiques à celles de la fonction qui exprime les forces électromotrices. Mais il ne saurait guère en être autrement, les quantités de chaleur, aussi bien que les forces électromotrices, mesurant la somme complexe de divers effets, les uns chimiques et les autres physiques. Ce n'est pas ici le lieu de discuter les lois relatives aux forces électromotrices. On se bornera à remarquer que le décroissement des forces électromotrices suit la même marche générale que le décroissement des quantités de chaleur; celles-ci, comme celles-là, pouvant servir de termes de comparaison aux affinités.

Nous allons résumer ici les résultats généraux, relatifs aux hydrates de la Chimie minérale, en y joignant les faits observés pour les composés organiques du même ordre.

4. *Anhydrides des acides*, rapportés à l'état solide, liquide ou gazeux.

ACIDES MONOVALENTS.

Anhydrides dérivés d'une seule molécule.

FONCTION SIMPLE.

Acide formique :

$CO + H^2O$ liq. $= CH^2O^2$ liq	$+ 6,4$
$CO + H^2O$ gaz $= CH^2O^2$ gaz à 100° (mêlé de $C^2H^4O^4$).	$+12,5$
» CH^2O^2 normal à 200°	$+ 6,6$

FONCTION MIXTE.

Acide glycollique, dérivé du glycollide :

$C^2H^2O^2 + H^2O$ sol...... $-0,2$ Eau liquide.. $+ 1,1$

Acide glycollique, dérivé du glyoxal :

$C^2H^2O^2 + H^2O$ sol...... $+4,8$ Eau liquide.. $+ 6,1$

Acide lévulique :

$C^5H^6O^2$ liq. $+ H^2O$ liq. $= C^5H^8O^3$ liq............ $+19,9$

Acide benzilique :

$C^{14}H^{10}O^2$ sol. $+ H^2O$ sol. $+5,1$ Eau liquide.. $+ 6,4$

Anhydrides dérivés de deux molécules.

Acide iodique :

I^2O^5 sol. $+ H^2O$ sol. $= 2IO^3H$ crist............ $+ 2,3$

Acide azotique :

Az^2O^5 sol. $+ H^2O$ sol. $= 2AzO^3H$ crist	$+ 2,2$
Az^2O^5 liq. $+ H^2O$ liq. $= 2AzO^3H$ liq	$+10,6$
Az^2O^5 gaz $+ H^2O$ gaz $= 2AzO^3H$ gaz	$+10,6$

Acide acétique :

$C^4H^6O^3$ liq. $+ H^2O$ liq. $= 2C^2H^4O^2$ liq	$+13,1$
$C^4H^6O^3$ gaz $+ H^2O$ gaz $= 2C^2H^4O^2$ gaz, mêlé de $C^4H^8O^4$.	$+15,8$, vers 140°
» $= 2C^2H^4O^2$ gaz	$+ 6,2$, vers 200°

Acide propionique :

$C^6H^{10}O^3$ liq. + H^2O liq. = $2C^3H^6O^2$ liq .... +12,3

ACIDES BIVALENTS.

Acide sulfurique :

SO^3 sol. + H^2O sol. = SO^4H^2 sol............... +18,9
SO^3 sol. + H^2O liq. = SO^4H^2 liq................ +19,4

Acide succinique :

$C^4H^4O^3$ sol. + H^2O sol........................ + 8,3

Acide maléique :

$C^4H^2O^3$ sol. + H^2O sol........................ + 8,3

Acide phtalique :

$C^8H^6O^3$ sol. + H^2O sol........................ + 9,0

Acide camphorique :

$C^{10}H^{16}O^3$ sol. + H^2O sol...................... +18,9

Acide naphtalique :

$C^{12}H^6O^3$ sol. + H^2O sol...................... +10,0

ACIDES TRIVALENTS.

Acide arsénique :

As^2O^5 sol. + $3H^2O$ sol. = $2AsO^4H^3$ sol......... + 2,6
As^2O^5 + $2H^2O$ sol. = $As^2O^7H^4$ sol............. + 0,9

Acide phosphorique :

La chaleur d'hydratation de l'anhydride phosphorique, changé en acide normal, n'est pas connue exactement (t. II, p. 113). On sait seulement que

P^2O^5, en présence d'un excès d'eau, se dissout, en formant principalement un mélange d'acide orthophosphorique, $2PO^4H^3$, et d'acide métaphosphorique, $2PO^3H$, et en dégageant.................. $+35^{Cal},6$
Cependant, en somme, la valeur $P^2O^5 + 3H^2O$ sol. peut être regardée comme voisine de................................ $+29^{Cal},9$

Acide borique (fonction mixte) :

B^2O^3 sol. + $3H^2O$ sol. = $B^2O^6H^6$ crist .... $+17^{Cal},3$

Acide citrique :

On pourrait encore citer la relation qui existe entre les acides citrique et aconitique, tribasiques

$C^6H^6O^6$ sol. + H^2O sol. = $C^6H^8O^7$ .... +1,78

On remarquera que la fixation de l'eau solide, sur la plupart des anhydrides cités, donne lieu à des dégagements de chaleur qui ne sont pas très considérables; à l'exception des anhydrides sulfurique et borique.

Dans l'état gazeux, l'hydratation de l'acide acétique dégage plus de chaleur que celle de l'acide azotique, à 140°; moins vers 200°.

L'écart entre l'état liquide et l'état gazeux est nul pour l'acide azotique. Il est variable pour l'acide acétique, suivant la condensation gazeuse.

La formation d'une molécule d'acide formique, par fixation de l'eau, H^2O, sur l'oxyde de carbone, CO, dégage, à l'état liquide, des nombres voisins de la formation d'une molécule d'acide acétique par la fixation d'une demi-molécule d'eau. Mais à l'état gazeux, vers 200°, la fixation d'une molécule d'eau donne à peu près les mêmes effets.

5. Acides et sels pyrogénés.

Pyrosulfates :

Acide : SO^3 sol. + SO^4H^2 liq. = $S^2O^7H^2$ liq...... + $0,9^{Cal}$

D'où :

$S^2O^7H^2$ liq. + H^2O liq. = $2SO^4H^2$ liq .... +18,6

Sels : $\begin{cases} SO^3 \text{ sol.} + SO^4K^2 = S^2O^7K^2 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots & +26,1 \\ SO^3 \text{ gaz} + SO^4K^2 = S^2O^7K^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots & +37,9 \end{cases}$

D'où :

$S^2O^7K^2$ + H^2O sol. = $2SO^4KH$ sol .... + 8,6

On voit combien est grande la différence entre la fixation d'une molécule d'eau sur l'acide pyrosulfurique, ou sur le pyrosulfate.

CrO^3 sol. + CrO^4K^2 .... +15,0
CrO^3 + CrO^4Am^2.............................. +11,3

Pyrosulfites :

SO^2 gaz + $SO^3K^2 = S^2O^5K^2$......	+27,7	Tous corps dissous..	+6,6
SO^2 gaz + $SO^3Na^2 = S^2O^5Na^2$....	+16,7	»	»
SO^2 gaz + $SO^3Am^2 = S^2O^5Am^2$...	+17,3	Tous corps dissous..	+3,2

La formation du pyrosulfite de potasse dégage $10^{Cal},2$ de moins que celle du pyrosulfate; l'une et l'autre étant rapportées de même à l'état gazeux de l'acide.

Pyrophosphites :

$P^2O^5Na^2H^2$ sol. + H^2O sol. = $2PO^3NaH^2$......... +4,8

valeur inférieure à celle du pyrosulfate.

L'acide pyrophosphoreux dissous, en s'unissant à H^2O, pour former l'acide phosphoreux dissous,

$P^2O^5H^4$ diss. + H^2O liq. = $2PO^3H^3$ diss........ $+4^{Cal},9$

En somme, la fixation de l'eau sur les pyrosels dégage des quantités de chaleur comparables à celles qu'elle développe en se fixant sur les anhydrides.

6. Anhydrides des oxydes basiques.

Oxydes monovalents.

	Cal
K^2O + H^2O sol. = $2KOH$ sol..................	+40,6
Na^2O + H^2O sol. = $2NaOH$ sol..................	+34,0
Li^2O + H^2O sol. = $2LiOH$....................	+12,9
Tl^2O + H^2O sol. = $2TlOH$....................	+ 1,8

Les premières chaleurs d'hydratation sont les plus fortes connues; elles l'emportent même sur celle de l'acide sulfurique.

Toutefois, la chaleur d'hydratation (inconnue) de l'acide perchlorique, Cl^2O^7, pourrait être comparable aux chiffres observés avec K^2O et Na^2O; à en juger par la grandeur de chaleur de formation de son second hydrate (t. II, p. 84).

La chaleur développée diminue, dans cette série, lorsqu'on arrive à la lithine et à la thalline; ces dernières bases étant d'ailleurs plus faibles, l'oxyde de thallium surtout.

Si l'on poursuit cette comparaison jusqu'à l'oxyde d'argent, Ag^2O, on observe que l'eau se sépare si aisément de l'oxyde précipité que l'on ne saurait décider si le précipité représente tout d'abord un oxyde anhydre, Ag^2O, ou un hydrate, $2AgOH$, aisément dissociable. En tout cas, la chaleur dégagée par l'union de l'oxyde

d'argent anhydre avec les acides étendus répond sensiblement à la chaleur mise en jeu, lors de la précipitation de l'oxyde, soit anhydre, soit hydraté, tel qu'il existe dans son état initial de précipitation.

Cette décroissance dans l'énergie d'hydratation des oxydes métalliques se retrouve pour la série des oxydes polyvalents; à tel point qu'il est difficile d'en définir le véritable état d'hydratation : difficulté d'autant plus grande que ces oxydes sont, pour la plupart, amorphes.

Oxydes bivalents.

	Cal
$BaO + H^2O$ sol. $= BaO.H^2O$	$+16,2$
$SrO + H^2O$ sol. $= SrO.H^2O$	$+15,7$
$CaO + H^2O$ sol. $= CaO.H^2O$	$+13,7$

Ces trois oxydes, les deux premiers surtout, fournissent des chaleurs d'hydratation voisines; quoique fort inférieures à celles de la potasse et de la soude. Elles sont comparables à celle de l'anhydride sulfurique.

Pour les oxydes suivants, la chaleur d'hydratation s'applique à des hydrates précipités, dont la composition est incertaine :

$MgO + nH^2O$	$+5^{Cal},4$
$PbO + H^2O$	$+1^{Cal},0$

Entre le bioxyde de cuivre anhydre et cet oxyde hydraté, il ne paraît pas exister de différence thermique sensible.

Les oxydes de plomb et de mercure ne peuvent guère être obtenus à l'état d'hydrates définis, distincts des oxydes anhydres, pas plus que l'oxyde d'argent.

Il convient, à cet égard, de distinguer les oxydes anhydres, obtenus à froid, des oxydes calcinés, lesquels répondent à des états polymérisés, formés avec dégagement de chaleur. Par exemple

CuO, préparé à basse température, se change en CuO calciné, en dégageant	$+2^{Cal},0$

La transformation de l'oxyde de zinc hydraté en oxyde anhydre, par calcination, dégage $+1^{Cal},3$; valeur qui représente la somme de deux effets successifs : la déshydratation et la polymérisation.

7. **Hydrates secondaires.** Venons aux hydrates secondaires. — *Éléments :*

Cl^2 gaz $+ 5H^2O$ liquide.. $+14^{Cal},3$; Eau solide à 0° .... $+7^{Cal},1$

Cet hydrate est instable et dissocié.

8. *Gaz binaires :*

Az^2O gaz + $6H^2O$ liq...	$+14^{Cal},6$;	Eau solide à 0°..........	$+6^{Cal},0$
CO^2 gaz + $6H^2O$ liq...	$+15^{Cal},0$;	Eau solide à 0°..........	$+6^{Cal},4$

Ces hydrates sont instables et ils se produisent surtout dans l'acte de la détente.

9. *Hydracides :*

	Composé cristallisé.			Composé liquide.
	Cal		Cal	Cal
HCl gaz + $2H^2O$ liq...	+14,1	....		+11,6
....	......	Eau solide...	+11,2	......
HCl + $6,5H^2O$ liq....	......	....	......	+16,5
HBr gaz + $2H^2O$ liq...	+16,9	....	......	+13,9
....	......	Eau solide...	+14,0	......
HBr + $4,5H^2O$ liq....	......	....	......	+17,5
HI gaz + $3H^2O$ liq....	......	....	......	+15,6
HI + $4,5H^2O$ liq......	......	....	......	+17,0

Les hydrates les moins riches en eau sont les mieux définis; mais ils sont dissociés, en sens inverse d'ailleurs des hydrates renfermant plusieurs molécules d'eau; attendu que l'hydracide anhydre y conserve une tension considérable. Pour présenter une comparaison plus exacte de semblables composés, il faudrait connaître les chaleurs de vaporisation et de solidification des hydracides. Ainsi la chaleur de formation pourrait être rapportée entièrement à l'état solide; elle serait alors voisine de 4^{Cal} à 5^{Cal}.

Quant aux hydrates les plus riches en eau, ils représentent, en réalité, la composition de systèmes en équilibre, où la tension de vapeur des hydracides devient extrêmement faible (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 149); c'est-à-dire tels que la chaleur de combinaison ultérieure avec l'eau d'une portion des hydracides restés anhydres n'intervienne plus sensiblement dans les réactions.

Entre le premier et le deuxième hydrate, l'intervalle des chaleurs de formation est égal à $+3^{Cal},9$ pour HCl; $+3^{Cal},6$ pour HBr.

La limite de cette saturation offre des valeurs voisines pour les trois hydracides. Mais l'addition d'eau dégage encore $+2^{Cal},5$, avec HBr et HI; $+0^{Cal},9$ avec HCl.

10. *Alcalis :*

AzH^3 gaz + H^2O liquide (combinaison liquide).. $+7^{Cal},56$

Ce composé peut être obtenu cristallisé.

Dans les dissolutions aqueuses d'ammoniaque, le gaz conserve toujours une certaine tension, quelle que soit la dilution, et contrairement à ce qui arrive pour les hydracides.

Les alcalis organiques forment aussi avec l'eau des hydrates. Certains sont même relativement plus stables et formés avec de plus grands dégagements de chaleur que ceux de l'ammoniaque; leur étude sera présentée ailleurs.

11. *Oxacides :*

		Combinaison cristallisée.	Combinaison liquide.
		Cal	Cal
Monovalents :	ClO^4H liq. + H^2O liq......	+12,6	+ 8,6
	» sol.....	+11,2	»
	ClO^4H + $2H^2O$ liq........	»	+15,0
	AzO^3H liq. + $2H^2O$ liq....	»	+ 2,3
Bivalents :	SO^4H^2 liq. + H^2O liq......	»	+ 6,1
	SO^4H^2 sol. + H^2O sol.....	+ 7,5	»

Trivalents. *Acide citrique :*

$C^6H^8O^7$ sol. + H^2O sol..... + 1,1 Eau liq... + 2,4

ACIDES ORGANIQUES DIVERS.

Acide paraoxybenzoïque :

$C^7H^6O^3$ sol. + H^2O sol..... + 0,8 Eau liq... + 2,1

Acide oxalique :

$C^2H^2O^4$ sol. + $2H^2O$ sol.... + 3,6 Eau liq... + 6,2

Acide racémique :

$(C^4H^6O^6)^2$ sol. + $2H^2O$ sol.. + 0,3 Eau liq... + 2,6

On remarquera la grandeur de la chaleur dégagée par la formation des hydrates secondaires de l'acide perchlorique. En outre, les deux degrés successifs d'hydratation de cet acide fournissent des valeurs voisines : +8,6 et $+7,5 \times 2$, avec un léger décroissement.

L'hydrate sulfurique secondaire répond aussi à un dégagement de chaleur notable, lequel n'atteint cependant pas la moitié de l'hydratation de l'anhydride : +7,5, au lieu de +18,9.

12. *Oxydes basiques :*

		Composé cristallisé.	Eau liquide.
		Cal	Cal
Monovalents :	KOH sol. + H^2O sol.......	+ 7,6	+ 8,9
	KOH + $2H^2O$ sol.........	+11,8	+15,4
	NaOH + H^2O sol.........	+ 1,9	+ 3,25
Bivalents :	SrO.H^2O + $8H^2O$ sol.....	+14,3	+24,7
	BaO.H^2O + $8H^2O$ sol.....	+13,9	+24,3
	BaO^2 + $10H^2O$ sol........	+ 5,3	+18,2
	BaO^2 + H^2O^2 liq..........		+10,2

On remarquera d'abord la décroissance thermique entre les deux hydrates secondaires de la potasse : +7,5 et +6,1 × 2; c'est-à-dire +4,7 pour le deuxième H^2O.

La différence entre la chaleur d'hydratation de la potasse et de la soude n'est pas moins digne d'intérêt : elle correspond avec celle des anhydrides.

Enfin, la baryte et la strontiane forment deux hydrates secondaires de même formule, avec des dégagements de chaleur voisins. Les dégagements par chaque molécule d'eau fixée H^2O correspondent à +1,7 et +1,6; valeurs voisines de celles observées avec la soude.

13. *Sulfures alcalins :*

		Eau liquide.
K^2S + $2H^2O$ sol............	+ 3,6	+ 6,2
+ $5H^2O$ sol............	+ 8,7	+15,2
K^2S^4 + $\frac{1}{2}H^2O$ sol	+ 1,7	+ 2,4
Na^2S + $4\frac{1}{2}H^2O$ sol.........	+13,6	+20,0
+ $5H^2O$ sol	+15,1	+21,6
+ $9H^2O$ sol...........	+20,0	+31,7
Na^2Se + $9H^2O$.............	+17,5	+29,2
+ $16H^2O$............	+19,8	+40,6

Toutes ces chaleurs d'hydratation sont considérables, quoique bien moindres que celles des anhydrides correspondants.

On remarquera que la chaleur dégagée est à peu près la même pour une molécule d'eau, dans les deux hydrates du sulfure potassique. Tandis que pour les hydrates du sulfure sodique, il y a décroissance, surtout du deuxième au troisième. L'hydratation du sulfure de sodium, uni à $5H^2O$, donne un nombre double du sulfure de potassium.

14. *Sels haloïdes simples :*

		Eau solide.	Eau liquide.
Monovalents :	$KF + 2H^2O$ sol	+ 2,0	+ 4,6
	$NaBr + 2H^2O$	+ 1,55	+ 4,15
	$NaI + 2H^2O$	+ 2,7	+ 5,3
	$NaCy + 2H^2O$	+ 1,3	+ 3,9
	$NaCy + \frac{1}{2}H^2O$	— 0,2	+ 0,5
	$AgF + 2H^2O$	+ 2,3	+ 4,9
Bivalents :	$BaCl^2 + 2H^2O$	+ 4,5	+ 7,1
	$BaBr^2 + 2H^2O$	+ 6,5	+ 9,1
	$BaCy^2 + H^2O$	+ 2,6	+ 3,9
	$+ 2H^2O$	+ 1,3	+ 3,9
	$SrCl^2 + 5H^2O$	+11,9	+18,4
	$SrBr^2 + 6H^2O$	+15,5	+23,3
	$CaCl^2 + 6H^2O$	+14,0	+21,8
	$CaBr^2 + 6H^2O$	+17,8	+25,6
	$MgCl^2 + 6H^2O$	+24,9	+32,7
	$MnCl^2 + 4H^2O$	+ 9,3	+14,5
	$CrCl^2 + 4H^2O$	+11,4	+16,6
	$Fe^2Cl^2 + H^2O$	+ 6,9	+ 8,2
	$+ 2H^2O$	+12,0	+14,6
	$NiCl^2 + 6H^2O$	+12,6	+20,4
	$COCl^2 + 6H^2O$	+13,3	+21,1
	$CdCl^2 + H^2O$	+ 1,4	+ 2,7
	$+ 2H^2O$	+ 2,8	+ 5,6
	$CdBr^2 + 4H^2O$	+ 2,5	+ 7,7
	$CuCl^2 + 2H^2O$	+ 4,3	+ 6,9
	$SnCl^2 + 2H^2O$	+ 2,9	+ 5,55
Trivalent :	$AuCl^3 + 2H^2O$	+ 3,5	+ 6,15
Tétravalent :	$PtCl^4 + 5H^2O$	+14,9	+21,4
Hexavalent :	$Fe^2Cl^6 + 5H^2O$	+14,9	+21,4
	$+ 12H^2O$	+36,5	+52,1

Ces valeurs suscitent à diverses remarques : au point de vue des proportions multiples, des différents éléments halogènes associés à un même métal, et des différents métaux associés à un même élément.

Proportions multiples. — Le chlorure ferreux, uni avec 1 et $2H^2O$, dégage +6,9 et +12,0; valeurs croissantes, mais dont la seconde n'est pas tout à fait double de la première. Avec le chlorure de cadmium, il y a sensiblement proportionnalité. De même,

avec le chlorure ferrique : $5H^2O$ répondant à $3,0 \times 5$ et $12H^2O$ à $3,1 \times 12$.

Le cyanure de baryum fait exception, les deux hydrates, H^2O et $2H^2O$, répondant à la même chaleur de formation pour l'eau liquide, et, par suite, à une valeur moindre pour l'hydrate supérieur rapporté à l'eau solide : c'est là un phénomène rare, quoique non sans autre exemple.

Si l'on cherche quelle relation pourrait exister, dans la série des chlorures, entre la chaleur dégagée et le nombre de molécules d'eau fixées, on trouve cette quantité de chaleur variable depuis $+0,55$ jusqu'à $+6^{Cal},8$ (fer). Il existe même une valeur négative (Na Cy); circonstance rare, mais qui montre l'intervention de la chaleur de solidification de l'eau dans la formation de certains hydrates.

Influence de l'élément halogène. — Dans la formation des hydrates correspondants, la chaleur de formation est la plus forte pour l'iodure; le bromure l'emporte sur le chlorure, d'une valeur voisine de 1^{Cal} à peu près par molécule d'eau fixée. Enfin, le cyanure vient en dernière ligne. Mais les observations sont trop peu nombreuses pour permettre des généralisations certaines.

Influence du métal. — Parmi les métaux monovalents, nous n'avons qu'un exemple relatif aux fluorures de K et de Ag, qui fournissent des valeurs voisines.

Parmi les métaux bivalents, les chlorures de magnésium, de calcium, de strontium forment des hydrates renfermant $6H^2O$, avec des dégagements de chaleurs inégaux et qui varient en sens inverse des poids atomiques.

Le nickel et le cobalt fournissent des valeurs voisines entre elles, mais qui ne répondent pas à la même relation que les métaux du groupe précédent.

Le fer fournit des valeurs plus fortes qu'aucun autre métal, par les hydrates de formule correspondante.

Sels haloïdes doubles. — Il existe un grand nombre de sels haloïdes doubles, donnant naissance à des hydrates. Voici les mesures connues :

	Eau solide.	Eau liquide.
$PbI^2.2KI + 2H^2O$.....	+ 2,0	+ 4,6
$3PbI^2.4KI + 6H^2O$....	+ 4,6	+12,4
$HgCl^2.2KCl + H^2O$...	+ 0,3	+ 1,6
$HgCl^2.KCl + H^2O$.....	+ 0,5	+ 1,8

	Eau solide.	Eau liquide.
$3HgCl^2.4KCl + 3H^2O$.	+ 1,7	+ 5,6
$HgBr^2.KBr + H^2O$.....	— 2,0	+ 3,3
$HgI^2.KI + H^2O$........	— 1,1	+ 0,2
$HgCy^2.KI + \frac{1}{4}H^2O$.....	+ 0,1	+ 0,4
$PtCl^4.2NaCl + 6H^2O$..	+11,3	+19,1
$PtBr^4.2NaBr + 6H^2O$..	+10,8	+18,6
$SnCl^4.2KCl + H^2O$....	+ 8,7	+10,0
$Cy^6FeK^4 + 3H^2O$.....	+ 1,0	+ 4,9

Oxychlorure :

$CuCl^2.3CuO + 4H^2O$..	+16,5	+21,7

Cette valeur est considérable, surtout si on la compare à la chaleur de combinaison de l'oxyde et du chlorure anhydre : +1,3. C'est l'eau qui sert de lien principal au système.

On a cru devoir donner ici tous les chiffres relatifs aux sels binaires. Pour les oxysels, on renverra aux Tableaux qui se trouvent à la fin du Volume, les données étant trop diverses pour donner lieu à quelque comparaison générale : quant aux rapprochements spéciaux, chacun les fera aisément.

SECONDE PARTIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

SECONDE PARTIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

INTRODUCTION.

La Thermochimie des composés organiques offre une grande importance, au double point de vue des applications et de la théorie. En effet, la mesure des chaleurs de combustion et de formation intéresse l'industrie des combustibles, celle des machines à vapeur et la production de l'énergie en général; elle préside à l'emploi des matières explosives; enfin elle est la base principale des études physiologiques et pratiques, relatives à la chaleur animale, ainsi qu'à la nutrition et à la respiration des êtres vivants. Mais peut-être la connaissance des chaleurs de formation des composés organiques est-elle encore plus capitale pour déterminer les conditions générales d'accomplissement des innombrables réactions qui président à leur synthèse et à leurs métamorphoses. Elle définit le travail accompli dans la formation par les éléments des carbures d'hydrogène et, consécutivement, des alcools, des aldéhydes, des acides, des éthers, des alcalis, des amides, etc.; c'est-à-dire des fonctions qui caractérisent la Chimie organique.

La Thermochimie en embrasse ainsi les cadres fondamentaux. Cependant c'est une science dont l'intérêt et l'existence même, en Chimie organique, n'ont été reconnus que par la génération actuelle des chimistes : la détermination des données sur lesquelles elle repose a été pendant longtemps réputée inaccessible. Elle l'était, en effet, tant que les problèmes généraux de la synthèse n'ont pas

été posés. Ce n'est pas tout : il y a trente ans, on avait réalisé seulement les mesures d'un certain nombre de chaleurs de combustion, mesures exécutées par Dulong, Andrews, Favre et Silbermann, mais sans apercevoir les conséquences essentielles qu'il est possible d'en tirer. A peine si l'on s'efforçait d'établir entre ces mesures quelques relations empiriques, rapportées généralement à l'unité de poids. Mais on ne savait pas comment aborder l'étude thermique de la formation même des composés organiques et les questions théoriques qui s'y rattachent.

Tel était l'état des choses, lorsqu'en 1865 ([1]) j'ai montré par quelle méthode générale la question pouvait être attaquée et comment les principes thermochimiques permettaient de déduire la chaleur de formation de composés organiques de ces chaleurs de combustion, dont on accumulait jusqu'alors les mesures, sans savoir en déduire les conséquences pour la Mécanique chimique.

Depuis cette époque, j'ai institué des méthodes nouvelles, destinées à aborder l'étude thermique directe des transformations; en même temps j'ai multiplié les mesures indirectes, fondées sur les chaleurs de combustion. Mes élèves et moi-même, nous avons exécuté une multitude de déterminations de ce genre, et j'ai découvert un procédé général, plus précis et plus facile que les anciens, reposant sur l'emploi de l'oxygène comprimé et de la bombe calorimétrique. L'industrie commence à utiliser ce procédé, sans en modifier les principes, ni la marche, mais en substituant au doublage des appareils en platine, fort coûteux, un doublage plus économique en émail.

Cependant, M. Thomsen a poursuivi, de son côté, les mesures de chaleurs de combustion d'après les anciennes méthodes; mais dans des conditions d'exactitude qui, malheureusement, laissent à désirer : à la fois, parce qu'il a introduit dans ses appareils une source de chaleur étrangère (son brûleur universel), et parce qu'il a négligé de tenir compte du caractère incomplet des combustions accomplies sous la pression ordinaire.

M. Stohmann, au contraire, après être venu à Paris étudier, dans mon laboratoire, l'emploi de la bombe calorimétrique, l'a adoptée définitivement, et il a multiplié, par lui-même et par ses élèves, les mesures précises des chaleurs de combustion, ainsi que les comparaisons qui en résultent : j'aurai souvent à m'appuyer sur ses résultats.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 331.

Mais, avant d'aller plus loin, quelques remarques capitales doivent être faites.

La première est relative aux chaleurs de combustion : s'il est utile de transcrire les chiffres qui les expriment, parce que ce sont, dans la plupart des cas, des chiffres directement observés; cependant on ne doit pas oublier qu'ils ne sauraient fournir la véritable base des comparaisons. En effet, celles-ci résultent de la connaissance des chaleurs de formation des composés : ce sont ces dernières qui donnent la mesure des travaux accomplis, lorsque les éléments forment les corps composés : ce sont donc toujours les valeurs qui doivent être mises en évidence. La chose est d'autant plus nécessaire que les chaleurs de combustion représentent des nombres beaucoup plus considérables, comprenant des quantités parasites, telles que la formation de l'eau et de l'acide carbonique, étrangères aux travaux de synthèse proprement dits. Les données thermiques véritables des réactions, — surtout si elles ne sont pas représentées par de grands nombres et si elles s'appliquent à des corps renfermant un chiffre considérable d'atomes de carbone et d'hydrogène, — risquent d'être noyées dans les valeurs énormes des chaleurs de combustion. Il arrive même qu'elles tombent entre les limites d'erreur de celles-ci; circonstance qui ne permet guère de poursuivre avec quelque exactitude les comparaisons fondées sur les chaleurs de combustion pour des composés à poids moléculaire très élevé. Dans cet ordres d'idées, l'emploi des chaleurs de combustion est donc parfois illusoire, et il convient toujours d'avoir présente à l'esprit la limite d'incertitude des données qui en sont déduites. Toutes les fois que l'on peut mesurer directement les chaleurs de réaction, il convient de le faire et de préférer les chiffres ainsi obtenus à ceux que l'on calcule au moyen des chaleurs de combustion. Or de semblables mesures sont réalisables en fait par l'emploi des chlorures acides, des alcalis, des hydracides, du brome, des acides sulfurique et azotique, parfois de l'eau elle-même.

Un autre point qu'on ne doit jamais perdre de vue, c'est la nécessité d'envisager, dans les calculs thermiques, les corps réagissant sous des états comparables, en les considérant tous comme gazeux, ou tous comme solides. J'ai insisté fortement sur ce point dans le présent Volume, et il n'est pas moins essentiel en Chimie organique qu'en Chimie minérale.

Dans les cas, malheureusement trop multipliés, où ce mode de comparaison ne peut être établi, faute de données suffisantes, on

doit au moins ramener par le calcul au même état physique les composés qui se substituent les uns aux autres, de façon à éliminer l'influence des changements d'état sur les molécules correspondantes. J'ai développé plus haut les règles à suivre à cet égard : il suffira d'en rappeler ici la nécessité.

Observons enfin que l'étude des combinaisons organiques est plus favorable que celle des combinaisons minérales à l'établissement de lois numériques : en raison de l'identité de leurs éléments, de l'existence de séries parallèles de corps, possédant des fonctions similaires; enfin, dans chacune de ces séries, en raison de la tendance à la proportionnalité qui existe entre les variations des poids moléculaires et celle des propriétés physiques ou chimiques qui dépendent des masses relatives (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLVIII, p. 346; 1856. — Le présent Volume, p. 193).

Ces vues, que j'avais à peine ébauchées il y a trente ans, lors d'une première étude (*Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. V, p. 329 à 442), prennent de jour en jour plus de développement parmi les chimistes; aussi m'a-t-il paru utile de résumer les données qui répondent à l'état présent de la Science.

Je m'attacherai surtout aux relations numériques, afin de me renfermer dans un cadre bien défini; renvoyant toujours, pour les questions expérimentales de Mécanique chimique proprement dite, à mon *Essai de Mécanique chimique,* publié en 1879, et aux nombreux Mémoires que j'ai consacrés à cet ordre de problèmes.

Les comparaisons numériques que je me propose de faire seront présentées à un double point de vue : étude des fonctions et étude générale des réactions. Je m'attacherai dans le premier Chapitre aux carbures d'hydrogène, point de départ de toute synthèse.

CHAPITRE I.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

§ 1. — Formation par les éléments.

1. L'union du carbone et de l'hydrogène a lieu directement, sous l'influence de l'arc électrique; elle s'accomplit entre ces deux éléments, amenés tous deux à l'état gazeux; enfin elle détermine leur combinaison à atomes égaux, en formant le protohydrure de carbone, autrement dit acétylène

$$2(C+H)=(CH)^2.$$

Ce carbure, à son tour, s'unit directement vers la température du rouge sombre avec l'hydrogène, à volumes égaux, avec condensation de moitié, pour former le bihydrure de carbone, autrement dit l'éthylène

$$(CH)^2+H^2=(CH^2)^2.$$

L'éthylène ensuite se combine directement vers 450° et au-dessus avec l'hydrogène; encore à volumes égaux et avec condensation de moitié. Il engendre ainsi le trihydrure de carbone, autrement dit méthyle ou éthane

$$(CH^2)^2+H^2=(CH^3)^2.$$

Enfin, l'éthane, chauffé au rouge avec l'hydrogène, donne lieu à des phénomènes d'équilibre, dans lesquels apparaissent à la fois l'éthylène et l'acétylène, produits par des réactions de dissociation régressive, ainsi que le formène, résultat d'une combinaison plus avancée, lequel constitue le terme extrême de la saturation

$$(CH^3)^2+H^2=2CH^4.$$

Cette dernière réaction contraste avec les précédentes, parce qu'elle a lieu sans condensation, c'est-à-dire suivant la même loi

que les combinaisons des radicaux simples, ou du cyanogène

$$Cl^2 + H^2 = 2HCl,$$
$$(CAz)^2 + H^2 = 2H(CAz).$$

Nous avons déjà examiné dans un autre Chapitre du présent Volume (p. 207, 208) les phénomènes thermiques qui accompagnent les combinaisons successives du carbone et de l'hydrogène. En fait, le premier hydrure, à partir du carbone *dans son état actuel* (diamant), serait formé avec une absorption de chaleur considérable

$$2C + 2H = (CH)^2 \ldots\ldots \quad -58^{Cal},1.$$

A partir du carbone amorphe, on aurait : $-50^{Cal},7$.

Puis ce premier hydrure engendre les autres carbures avec dégagement de chaleur, jouant à leur égard le rôle d'un véritable radical actif; ce qui explique le caractère exothermique et direct des combinaisons successives de l'hydrogène

	Cal
$(CH)^2 + H^2 = (CH^2)^2$	$+43,5$
$(CH^2)^2 + H^2 = (CH^3)^2$	$+37,9$
$(CH^3)^2 + H^2 = 2CH^4$	$+14,5$

2. L'acétylène étant endothermique, à la température ordinaire, ce composé est susceptible de détoner sous pression, en se résolvant en carbone et hydrogène, sous l'influence d'une amorce au fulminate de mercure, et même d'un fil de platine rougi. Cependant sa formation directe, dans les conditions où elle s'effectue à une très haute température, paraît répondre à un dégagement de chaleur, parce qu'elle a lieu sur le carbone gazeux; c'est-à-dire qu'elle comprend en plus la chaleur nécessaire pour transformer le carbone, corps solide et terme extrême de polymérisations successives ([1]), en carbone gazeux, ramené à l'état atomique, ou plutôt moléculaire (C^2). La chaleur ainsi dégagée, dans la formation électrique de l'acétylène par deux atomes de carbone gazeux, serait supérieure à $+26^{Cal}$ et même à $+40^{Cal}$. Tous les autres carbures d'hydrogène dégageraient en plus cette même quantité de chaleur, je veux dire celle de la vaporisation du carbone, lors de leur formation à partir des éléments gazeux.

Telles sont les considérations auxquelles donne lieu la formation synthétique des premiers carbures d'hydrogène, envisagée uniquement au point de vue des proportions multiples.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. IX, p. 472; 1866.

3. Mais ces carbures sont le point de départ d'un nombre indéfini de composés plus compliqués, engendrés par leurs combinaisons et substitutions réciproques entre eux et avec l'hydrogène.

La condensation du carbone dans ces composés va s'élevant sans cesse. Le caractère endothermique ou exothermique de ces composés, évalué depuis les éléments, dépend de la somme des phénomènes accomplis lors de ces réactions successives [1].

Ajoutons que tous ces carbures s'unissent également avec l'hydrogène et l'azote, pour constituer l'ensemble des combinaisons organiques. De là résulte la nécessité d'envisager de plus près les lois qui président à ces diverses synthèses et transformations; lois qui donnent lieu à un grand nombre de considérations nouvelles et importantes, au point de vue thermochimique.

Je présenterai d'ailleurs ces relations sous leur véritable jour, c'est-à-dire en tenant surtout compte de l'ordre de grandeur relative des quantités de chaleur mises en jeu; sans tâcher de les transformer dans tous les cas, et par des rapprochements forcés, en ces prétendues constantes absolues, dont la recherche a trop souvent faussé les résultats expérimentaux.

C'est à ce point de vue que nous allons maintenant nous placer. Rappelons d'ailleurs que la combinaison directe de l'hydrogène libre avec les autres corps n'a lieu le plus souvent qu'à une température voisine du rouge sombre. Il en résulte que la plupart des hydrogénations qui vont être signalées ne s'effectuent pas directement; les carbures qui renferment plus de deux atomes de carbone, ainsi que leurs hydrures, n'étant pas d'ordinaire stables au même degré, à ces hautes températures. Les chiffres qui suivent n'en ont pas moins leur intérêt, comme définissant le travail accompli dans les réactions directes, travail qui concourt également à la réalisation des réactions indirectes, auxquelles on a généralement recours, et qui en règle l'emploi. Les valeurs thermiques interviennent aussi pour définir la constitution des corps.

§ 2. — Combinaison des carbures avec l'hydrogène.

Examinons d'abord la combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, ainsi que leur formation, en sens inverse, par élimination d'hydrogène, aux dépens de carbures plus hydrogénés :

---

[1] *Voir* mon Mémoire *Sur la théorie des corps pyrogénés* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. IX, p. 472.



nous nous attacherons principalement aux carbures susceptibles d'être transformés réellement les uns dans les autres, par voie directe ou médiate.

L'acétylène, avons-nous dit, se combine directement avec son propre volume d'hydrogène, en formant l'éthylène; lequel se combine de nouveau avec son volume d'hydrogène, en formant l'éthane. Ces deux combinaisons s'effectuent à une température relativement basse et dans des conditions simples, surtout pour la seconde réaction. Elles ne donnent lieu à aucun changement dans la condensation du carbone; contrairement à ce qui arrive lors de la saturation complète par l'hydrogène, phénomène accompagné par un changement de condensation du carbone. En d'autres termes, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane font partie d'une même série, renfermant deux atomes de carbone dans la molécule; tandis que le formène appartient à une autre série, qui n'en renferme qu'un seul. C'est ce que nous traduirons en disant que l'acétylène possède une capacité de saturation, représentée par deux unités moléculaires : c'est un carbure incomplet du second ordre; l'éthylène, à son tour, est un carbure incomplet du premier ordre.

On peut exprimer ces relations en écrivant la formule des carbures avec des vides

$$C^2H^2(-)(-), \quad C^2H^4(-), \quad C^2H^6,$$

chacun des vides étant susceptible d'être rempli, soit par de l'hydrogène, H^2, soit par du chlore, Cl^2, soit par une molécule quelconque simple ou composée.

Dans la notation atomique, on écrit encore les formules de tous ces composés, en exprimant la saturation du carbone, élément tétratomique, soit par l'hydrogène, soit par le carbone lui-même, dans le cas où la molécule composée renferme plusieurs atomes de carbone :

$$CH^4 \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH. \end{matrix}$$

Les relations thermochimiques qui vont être exposées répondent à ces relations bien connues, quelle que soit la notation qui les exprime. Observons cependant que la dernière notation, qui suppose des saturations internes, ne rend bien clairement compte que de la limite de saturation observée dans l'éthane. Mais elle ne fait pas nettement comprendre l'existence des combinaisons successives

et des dégagements de chaleur correspondants; à ce point de vue, elle est moins avantageuse que la première notation, qui écrit les vides et le caractère incomplet des carbures successifs.

Parmi les nombreuses séries de carbures, susceptibles d'être ainsi formées par saturation successive au moyen de l'hydrogène, sans changement dans la condensation du carbone, un petit nombre ont été étudiés au point de vue thermochimique. Nous examinerons ceux qui se comportent nettement comme des composés incomplets, régulièrement saturables; puis nous parlerons de ceux qui se distinguent par une sorte de saturation interne plus ou moins caractérisée, c'est-à-dire par des liaisons multiples plus étroites entre leurs divers atomes de carbone : ce sont les carbures cycliques.

I. *Composés incomplets proprement dits.*

1° Rappelons d'abord la série fondamentale à deux atomes de carbone

		Cal
$C^2H^2(-)(-)$ fixe H^2 en dégageant.... ...		+43,5
$C^2H^4(-)$ fixe H^2 »		+37,9
Soit pour $2H^2$		+81,4 ou +40,7 × 2

2° La théorie indique qu'il devrait exister dans la série monocarbonée, à côté du formène CH^4, un carbure plus simple $CH^2(-)$, le méthylène, dont l'union avec l'hydrogène produirait le formène

$$CH^2 + H^2 = CH^4.$$

Mais ce carbure n'a jamais pu être isolé jusqu'à présent. Sa formation par les éléments

$$C + H^2 = CH^2$$

devrait répondre à une absorption voisine de -20^{Cal}, d'après les analogies.

3° Soit maintenant la série tricarbonée, autrement dite série propylique. Aux trois termes normaux, répondent les dégagements de chaleur suivants :

		Cal
Allylène	: $C^3H^4(-)(-) + H^2 = C^3H^6$....	+43,2
Propylène	: $C^3H^6(-) + H^2 = C^3H^8$....	+39,9
	Soit pour $2H^2$ (propane)........	+83,1 ou +41,5 × 2

Les nombres observés sont très voisins de ceux de la série bicar-

bonée, comme les analogies permettaient de le prévoir. Observons ici qu'il existe un carbure isomère du propylène, le triméthylène, qui donne lieu à des valeurs différentes : on y reviendra plus loin.

4° Dans la série quadricarbonée, deux carbures ont été étudiés au point de vue thermochimique, un butane et un butylène; on aurait, d'après les chiffres observés :

$$C^4H^8(-) + H^2 = C^4H^{10} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +32^{Cal},4$$

Tous les corps signalés jusqu'ici sont gazeux.

Le nombre signalé en dernier lieu est plus faible que les précédents, pour une réaction similaire : ce qui tient sans doute à ce que les carbures étudiés n'ont pas une constitution exactement comparable à celle des carbures dérivés de l'éthylène, ou du propylène. En effet, le butane dont il s'agit est regardé comme un isopropylméthane

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ |\ \diagup H \\ C \\ |\ \diagdown CH^3 \\ CH^3 \end{array}$$

et le butylène comme un isobutylène

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C - CH^3. \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

C'est-à-dire que ces deux carbures, tout en se rattachant entre eux par leur constitution, renferment une chaîne latérale. Cette circonstance tendrait, d'après les chiffres observés, à diminuer la chaleur dégagée par la fixation d'une molécule d'hydrogène.

Les conditions seraient encore plus compliquées, si l'on comparait la chaleur de transformation de deux carbures ayant une constitution différente, par exemple celle du butane normal en isobutylène (ou réciproquement)

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}, \quad \text{en} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C - CH^3, \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

ou celle de l'isopropylméthane en divers butylènes :

$$\begin{array}{ccc} & \text{Butylène normal.} & \text{Pseudobutylène.} \\ \begin{array}{l} CH^3 \\ | \diagup H \\ C \langle \\ \quad \diagdown CH^3, \\ CH^3 \end{array} & \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}, & \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}. \end{array}$$

A fortiori, s'il s'agissait d'un butylène cyclique, c'est-à-dire relativement saturé, tel que

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & - & CH^2 \\ | & & | \\ CH^2 & - & CH^2 \end{array}.$$

Dans ces divers cas, la fixation, ou l'élimination de l'hydrogène, comprendrait deux ordres de travaux, les uns répondant à cette fixation même, les autres au changement de type moléculaire et, dans le dernier exemple, au changement de saturation. Pour tenir un compte distinct de ces différents travaux, il faudrait envisager chaque genre de constitution et étudier les liaisons de système; ou, pour parler un langage plus expérimental, le caractère des équations génératrices des divers carbures. Mais les données thermiques ne sont pas assez nombreuses aujourd'hui pour rendre fructueuses de semblables comparaisons.

5° C'est ici le lieu d'insister sur la constitution spéciale du triméthylène, carbure isomérique avec le propylène. Le triméthylène a été regardé comme un carbure cyclique. A ce titre, il devrait avoir une chaleur de formation plus grande que le propylène et, par conséquent, dégager moins de chaleur en formant des composés isomériques. C'est cependant le contraire qui a été constaté dans les deux cas : je dis par expérience. En fait, la chaleur de formation du triméthylène, C^3H^6, étant $-17^{Cal},1$, c'est-à-dire inférieure de $-7,7$ à celle du propylène ($-9,4$) : son changement en propane dégagerait dès lors $+47^{Cal},6$, au lieu de $+39^{Cal},9$. Or cet excès thermique se retrouve dans les combinaisons parallèles des deux carbures, soit avec le brome, soit avec l'acide sulfurique; ainsi qu'il résulte des mesures directes de la chaleur développée dans ces diverses réactions. Cette isomérie n'appartient donc point à la famille des carbures cycliques. Elle constitue en réalité une isomérie spéciale, l'*isomérie dynamique* (p. 279); le triméthylène

possédant un excès d'énergie, qu'il perd au moment où il entre en combinaison.

6° Des relations pareilles existent entre le térébenthène, $C^{10}H^{16}$, et ses isomères, les camphènes : le térébenthène ayant une chaleur de formation égale à $+4^{Cal},2$ (liquide) et le camphène inactif à $+27^{Cal},2$ (état solide). En outre, cette différence répond, comme dans le cas du triméthylène, à un excès thermique dégagé dans la formation du chlorhydrate de térébenthène, sur celle du chlorhydrate de camphène isomérique.

Si nous nous reportons aux phénomènes d'hydrogénation, nous devons observer que le térébenthène et le camphène, $C^{10}H^{16}$, sont des dérivés par condensation d'un carbure C^5H^8 doublé. A ce titre, ils offrent une relation étroite avec le diamylène $(C^5H^{10})^2$. Or, la fixation de $2H^2$ sur le térébenthène, pour le changer en diamylène, dégagerait $+32^{Cal},6$ ou $+16,3 \times 2$; tandis que cette même fixation opérée sur le camphène (supposé liquide), produirait seulement : $+9^{Cal},6 + F$ (F étant la chaleur de fusion du camphène). A la vérité, il faudrait tenir compte dans ces calculs de la chaleur répondant à une perte dans la capacité de saturation; car le diamylène est un carbure incomplet du premier ordre; tandis que le véritable dihydrure de camphène, son isomère, tel que je l'ai obtenu au moyen de l'acide iodhydrique, est un carbure cyclique, relativement saturé.

Poursuivons l'examen des séries de carbures dans lesquelles l'élimination, ou la fixation, de l'hydrogène a été réalisée expérimentalement.

7° Tels sont l'hexane, C^6H^{14}, le diallyle, C^6H^{10}, et le dipropargyle, C^6H^6, ces carbures étant envisagés sous forme gazeuse, et transformables par déshydrogénation successive :

	Cal	
$C^6H^6\,(-)(-)(-) + 2H^2 = C^6H^{10}(-)(-)$......	$+87,3$	ou $+43,6\times 2$
$C^6H^{10}(-)(-) \quad + 2H^2 = C^6H^{14}$............	$+40,1$	ou $+20,0\times 2$
Somme..........................	$+127,7$	ou $+31,9\times 4$

Le premier chiffre répond sensiblement à ceux de l'acétylène et de l'allylène; le caractère incomplet du dipropargyle,

$$C^6H^6\,(-)(-)(-)(-),$$

n'étant pas moins manifeste que celui de l'acétylène. Mais la décroissance pour le second chiffre est plus notable; conformément

à ce qui arrive en général pour les suites de combinaisons en proportions multiples.

Les formules développées que l'on admet d'ordinaire sont les suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{cc} CH & CH^2 \\ ||| & ||| \\ C & C \\ | & | \\ CH^2 - & CH^2 \end{array}}_{\text{Dipropargyle.}}, \quad \underbrace{\begin{array}{cc} CH^2 & CH^2 \\ || & || \\ CH & CH \\ | & | \\ CH^2 - & CH^2 \end{array}}_{\text{Diallyle.}}, \quad \underbrace{\begin{array}{cc} CH^3 & CH^3 \\ | & | \\ CH^2 & CH^2 \\ | & | \\ CH^2 - & CH^2 \end{array}}_{\text{Hexane.}}$$

Les fixations d'hydrogène envisagées ici répondraient dès lors à un phénomène normal, sans transposition interne.

C'est ici le lieu d'observer que la fixation de l'hydrogène (ou son élimination, prise en sens contraire) répond sensiblement au même chiffre quand on aboutit au diisopropyle,

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ |\ \diagup CH^3 \\ C \\ |\ \diagdown H \\ |\ \diagup H \\ C \\ |\ \diagdown CH^3 \\ CH^3 \end{array},$$

la chaleur de formation de ce carbure étant sensiblement la même que celle de l'hexane, rapporté au même état physique. Or il s'agit de deux carbures également saturés, quoique de constitution différente : cette différence entre les isomères ne se traduit pas ici d'une façon marquée dans leurs chaleurs de formation.

Observons pareillement que le diméthyldiacétylène, carbure solide, isomère du dipropargyle, et dont la capacité de saturation est la même, d'après la formule

$$\begin{array}{cccc} CH^3 & & & CH^3 \\ | & & & | \\ C & \equiv C - & C \equiv & C \end{array}$$

offre une chaleur de formation (à l'état solide) égale à $-75^{Cal},5$, c'est-à-dire à peine différente du dipropargyle gazeux (—80,8); surtout si l'on observe que la valeur absolue de la première est diminuée des chaleurs de liquéfaction et de solidification. Il en résulte que la première fixation d'hydrogène sur ce carbure, pour former du diallyle, devrait dégager à peu près la même quantité de chaleur que sur le dipropargyle; les transpositions intérieures

des atomes entre le dipropargyle et son isomère fournissant des travaux compensés.

On voit plus clairement encore la cause de ces rapprochements et de ces différences, si l'on compare le diallyle et le tétrahydrobenzol, carbures isomères, tous deux représentés par les rapports C^6H^{10}. En effet, la chaleur de formation du tétrahydrobenzol l'emporte de $+12^{Cal},3$ sur celle du diallyle.

Ceci répond bien à la constitution différente des deux carbures et surtout à la saturation relative plus avancée du tétrahydrobenzol, qui est un carbure cyclique : les travaux de transformation d'un carbure dans son isomère seraient ici plus compliqués, puisqu'ils comporteraient la rupture de l'anneau cyclique, phénomène comparable à une décomposition. Ces travaux d'ailleurs peuvent être accomplis en fait par voie indirecte, en ramenant le tétrahydrobenzol à l'état d'hexane, que l'on métamorphosera ensuite en sens inverse.

En résumé, l'étude de ce groupe de carbures incomplets fournit des relations remarquables; mais elle réclame une recherche plus approfondie, surtout si l'on veut le comparer avec le suivant.

II. *Carbures cycliques.* — 1° Examinons maintenant la benzine et les hydrures de benzine, carbures isomères des précédents, mais avec des constitutions bien différentes; car chacun d'eux, je le répète, est un carbure cyclique, c'est-à-dire relativement saturé. D'après leurs chaleurs de formation, on aurait, pour ces carbures, dans l'état liquide et avec des valeurs voisines pour l'état gazeux :

		Cal	
Benzine	$C^6H^6 + H^2 = C^6H^8$	$-2,1$	$+50,7$ ou $+16,9\times3$.
Dihydrobenzol	$C^6H^8 + H^2 = C^6H^{10}$	$+25,0$	
Tétrahydrobenzol	$C^6H^{10} + H^2 = C^6H^{12}$	$+27,8$	
Hexahydrobenzol	$C^6H^{12} + H^2 = C^6H^{14}$	$+11,0$	
		$+61,7$ ou $+15,4\times4$.	

Ces hydrogénations successives n'ont pas lieu directement; mais elles s'effectuent sous l'influence plus ou moins énergique de l'acide iodhydrique. La dernière même est plus difficile, car elle rompt définitivement avec l'anneau cyclique, en régénérant l'hexane, terme extrême de saturation. Cependant on l'accomplit également en poussant la réaction hydrogénante à l'extrême, ainsi que je l'ai démontré dans une étude spéciale et par des analyses précises (1).

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XV, p. 154.

D'après les formules développées, on aurait

```
      H   H                  H   H²                  H   H²
      |   |                  |   |                   |   |
      C — C                  C — C                   C — C
     //    \\               //    \                 //    \
 H — C      C — H       H — C      C — H²       H — C      C — H²
     \     /                \     /                 \     /
      C = C                  C = C                   C — C
      |   |                  |   |                   |   |
      H   H                  H   H                   H²  H²
```

Benzine. — Dihydrobenzol. — Tétrahydrobenzol.

```
       H²  H²                   H³  H²
       |   |                    |   |
       C — C                    C — C
      /     \                  /     \
 H² — C      C — H²       H² — C      C — H²
      \     /                  \     /
       C — C                    C — C
       |   |                    |   |
       H²  H²                   H²  H²
```

Hexahydrobenzol (Hexaméthylène cyclique). — Hexane normal.

On remarquera combien sont peu réguliers les phénomènes thermiques accomplis dans ces hydrogénations successives : le premier étant à peu près nul, sinon négatif; tandis que les autres sont positifs, avec des valeurs notables. La seconde et la troisième hydrogénation répondent à peu près aux chiffres observés avec le diallyle.

La valeur moyenne est, en définitive, moindre dans la série des hydrures de benzine que dans la série isopropylique; ce qui correspond à la difficulté la plus grande des hydrogénations et à la nécessité de détruire successivement les liaisons internes de la benzine, difficulté surtout marquée lors de la régénération de l'hexane. Mais il paraît difficile de tirer de là des constantes numériques.

La première hydrogénation répondant à la conservation à peu près totale de l'énergie du système, benzine et hydrogène, on conçoit la facilité relative avec laquelle elle s'accomplit sous l'influence de l'effluve électrique : circonstance où elle est d'ailleurs accompagnée par une condensation polymérique (¹).

(¹) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 382; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. X, p. 66.

Poursuivons cette étude de l'hydrogénation des carbures d'hydrogène sur des exemples analogues.

2° Dans la série du toluène, nous possédons des données pour ce carbure, pour son hexahydrure et pour l'heptane, tous dans l'état liquide.

$$C^7H^8 + 3H^2 = C^7H^{14} \ldots\ldots\ldots \quad +45,8 \quad \text{ou} \quad +15,3 \times 3$$
$$C^7H^{14} + H^2 = C^7H^{16} \ldots\ldots\ldots \quad +11,7$$
$$+57,5 \quad \text{ou} \quad +14,4 \times 4$$

Ces valeurs sont fort voisines de celles observées dans la série de la benzine; elles offrent d'ailleurs une inégalité pareille. La rupture de l'anneau cyclique répond au même nombre.

Il en est autrement, si l'on compare les chiffres obtenus pour la propylbenzine (et isomères) et le nonaphtène liquides

$$C^9H^{12} + 3H^2 = C^9H^{18} \ldots\ldots \quad +72^{Cal},1 \quad \text{ou} \quad +24,0 \times 3;$$

l'intervalle thermique est ici bien plus considérable; ce qui semble indiquer dans le nonaphtène une constitution différente des hexahydrures benzéniques.

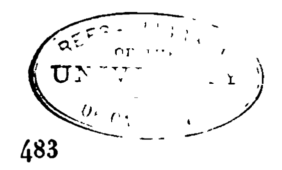
3° *Série éthylbenzénique.* — Ici nous rentrons dans l'ordre des carbures éthyléniques, pour les faits observés du moins. Si l'on admet pour l'éthylbenzine la même valeur que pour les xylènes, comme première approximation, on aura, toujours dans l'état liquide, avec des valeurs voisines pour l'état gazeux :

$$\text{Styrolène} \ldots\ldots\ldots \quad C^8H^8 + H^2 = C^8H^{10} \ldots\ldots \quad +31^{Cal},2$$

Ce nombre doit être rapproché de l'hydrogénation des carbures éthyléniques. En effet, il est à peine plus faible que pour l'éthylène (+ 37,9). Au contraire, il s'écarte extrêmement de l'hydrure de benzine : ce qui montre la grande diversité des deux réactions; le styrolène étant un carbure incomplet, C^8H^8 (—), et la fixation d'hydrogène ayant lieu dans une chaîne latérale.

4° La *série camphénique* donne lieu à des rapprochements plus variés, à cause des changements de constitution et de saturation qui existent dans les carbures rattachés à cette série. Mais les phénomènes d'hydrogénation n'y peuvent pas, jusqu'à présent, être discutés au point de vue thermique, faute de données pour les carbures qui se rattachent normalement à cette série ([1]), car-

([1]) *Voir* mes expériences, *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 15; 1869.
L'hydrure de terpilène est le premier carbure connu de la série cyclique : je l'ai



bures obtenus par la réaction directe de l'acide iodhydrique. Tels sont :

L'hydrure de camphène...... $C^{10}H^{16}(-) + H^2 = C^{10}H^{18}$
L'hydrure de terpilène........ $C^{10}H^{16}(-)(-) + 2H^2 = C^{10}H^{20}$
Et le carbure saturé.......... $C^{10}H^{22}$

La seule relation expérimentale susceptible de discussion thermochique dans l'ordre actuel est la transformation du camphène en cymène, par oxydation,

$$C^{10}H^{16} - H^2 = C^{10}H^{14};$$

transformation par laquelle on passe de la série camphénique à la série benzénique, dont la constitution est toute différente. On aurait, d'après le calcul, pour ce cymène,

$C^{10}H^{14}$ liq. $+ H^2 = C^{10}H^{16}$ sol. $+13^{Cal},7$; pour $C^{10}H^{16}$ liq. environ.. $+11$

Ce nombre est fort voisin de celui qui répond à la rupture de l'anneau cyclique, lors du passage de l'hexaméthylène à l'hexane (*voir* p. 480 et 482).

Remarquons encore que la transformation de la naphtaline en diéthylbenzine, rapportée à l'état liquide,

$$C^{10}H^8 \text{ liq.} + 3H^2 = C^{10}H^{14} \text{ liq.}$$

dégagerait $+43^{Cal},4$; ou $+14,5 \times 3$, valeur voisine de la précédente.

Du camphène au menthène, on aurait également

$C^{10}H^{16}$ sol. $+ H^2 = C^{10}H^{18}$ liq.................... $+13^{Cal},7$

avec un changement analogue dans la capacité de saturation. Mais cette transformation n'a pas été réalisée. La constitution de plusieurs de ces corps est mal connue et leur constitution trop complexe pour que la discussion puisse être poursuivie davantage, sans de nouvelles études.

Observons cependant que si nous passions du menthène au diamylène, nous aurions, dans l'état liquide,

$C^{10}H^{18} + H^2 = C^{10}H^{20}$.......................... $-4^{Cal},1$

découvert, j'en ai signalé dès le début la grande stabilité, et j'ai établi sa transformation en $C^{10}H^{22}$, par le dosage de l'iode mis en liberté dans sa réaction sur l'acide iodhydrique saturé.



Ce changement de constitution aboutirait ainsi à une valeur négative, précisément comme avec le premier hydrure de benzine.

On aurait des divergences plus frappantes encore, si l'on faisait entrer en ligne le térébenthène, qui résulte d'une isomérie spéciale, ainsi qu'il a été dit plus haut.

5° Voici, au contraire, un groupe de trois carbures, dérivés du toluène doublé; carbures très dignes d'intérêt parce qu'ils sont transformables directement les uns des autres par déshydrogénation, à la façon de la série acétylénique.

Les formules de constitution admises pour ces trois carbures sont les suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{cc} C^6H^5 & C^6H^5 \\ | & | \\ C & \equiv C \end{array}}_{\text{Tolane.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{cc} C^6H^5 & C^6H^5 \\ | & | \\ CH & = CH \end{array}}_{\text{Stilbène.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{cc} C^6H^5 & C^6H^5 \\ | & | \\ CH^2 & - CH^2 \end{array}}_{\text{Dibenzyle.}}$$

Or l'on a, dans l'état solide,

		Cal
Tolane :	$C^{14}H^{10}(-)(-) + H^2 = C^{14}H^{12}(-)$.........	$+25,6$
Stilbène :	$C^{14}H^{12}(-) + H^2 = C^{14}H^{14}$(dibenzyle)....	$+21,1$
		$+46,7$ ou $+23,3 \times 2$

Les deux valeurs successives sont voisines entre elles, avec une certaine décroissance, et les relations sont semblables à celles observées entre l'acétylène, l'éthylène et l'éthane. Cependant on remarque une diminution marquée des valeurs thermiques, lesquelles se trouvent réduites à peu près à la moitié des chiffres observés dans la série acétylénique. Cette diminution est corrélative de l'accroissement des poids moléculaires des carbures d'hydrogène et, sans doute aussi, de la différence entre la série grasse et la série benzénique.

Les écarts seraient bien autres, si l'on rapportait la réaction aux isomères du tolane, tels que l'anthracène et le phénanthrène, carbures réputés cycliques, également cristallisés, mais dont la constitution et la capacité de saturation sont différentes :

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown CH \diagup \end{array} C^6H^4}_{\text{Anthracène.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{cc} C^6H^4 & - C^6H^4 \\ | & | \\ CH & = CH \end{array}}_{\text{Phénanthrène.}}$$

En effet, la formation du tolane par les éléments répond à

— $73^{Cal},7$; celle de l'anthracène à —42,4; celle du phénanthrène à —35,2.

Les deux dernières valeurs diffèrent à peine d'une quantité supérieure aux erreurs d'expérience; tandis que celle du tolane s'écarte considérablement, soit de —31,5, de la valeur trouvée pour l'anthracène. L'anthracène, notamment, pour se changer en stilbène par fixation de H^2, devrait absorber — $5^{Cal},7$; ce qui répond à l'observation faite plus haut sur la transformation du menthène en diamylène (p. 483). Ces phénomènes résultent de la rupture de l'anneau, laquelle exige un certain travail, c'est-à-dire une absorption de chaleur qui compense et au delà la chaleur développée par la combinaison de l'hydrogène.

6° Dans les développements qui précèdent, nous avons envisagé la fixation de l'hydrogène sur les carbures, sans changement de condensation du carbone. Il paraît utile de dire maintenant un mot de cette même réaction, comparée avec la formation des combinaisons hydrogénées des radicaux minéraux, combinaisons dans lesquelles la molécule d'un corps simple, formée de deux atomes, s'unit avec une molécule d'hydrogène, également formée de deux atomes, en produisant deux molécules d'hydrure gazeux

$Cl^2 + H^2 = 2HCl$	$+44^{Cal}$
$(C^2Az)^2 + H^2 = 2CAzH$	$+15^{Cal},5$

De même, on aurait

Méthyle :	$(CH^3)^2 + H^2 = 2CH^4$....	+14,5	Tous corps gazeux.
Isopropyle :	$(C^3H^7)^2 + H^2 = 2C^3H^8$...	+11,1	
Allyle :	$(C^3H^5)^2 + H^2 = 2C^3H^6$...	+25,3	
Phényle :	$(C^6H^5)^2 + H^2 = 2C^6H^6$...	+39,9	Carbures solides.
Benzyle :	$(C^7H^7)^2 + H^2 = 2C^7H^8$...	+31,6 + 2S(1).	

Les deux premiers termes fournissent des valeurs voisines entre elles, ainsi que les deux derniers. Mais la chaleur dégagée dans l'hydrogénation du méthyle et de l'isopropyle est doublée pour l'allyle, et triplée à peu près dans la série benzénique.

Cette étude sera reprise plus loin, au point de vue général des substitutions.

---

(1) Chaleur de solidification du toluène.

§ 3. — Combinaison intégrale entre les carbures d'hydrogène. — Polymérisation.

1. La combinaison réciproque des carbures d'hydrogène constitue l'une des méthodes de synthèse les plus nettes et les plus fécondes. Elle s'accomplit sous l'influence de la chaleur d'une manière directe et simple, bien au-dessous de la température rouge, pour les carbures incomplets : spécialement pour les carbures acétyléniques, qui comprennent les carbures pyrogénés ([1]). Cette combinaison comprend, comme cas particulier, la polymérisation : c'est-à-dire la réunion de deux ou plusieurs molécules d'un carbure incomplet en une molécule unique.

Les combinaisons peuvent avoir lieu, d'ailleurs, suivant deux modes différents : le produit possédant une capacité de combinaison qui dérive immédiatement de celle des composants.

Ou bien le produit ayant perdu une portion, voire même la totalité de la saturation résiduelle (saturation interne ou cyclique).

Ces diverses circonstances se traduisent par des relations thermochimiques intéressantes et que nous allons signaler.

Rappelons que les réactions directes entre les carbures libres ont lieu surtout dans les cas où interviennent l'acétylène ou ses dérivés, à cause de la grande réserve d'énergie immanente dans ce carbure d'hydrogène. Mais la signification des relations thermiques n'est pas moins essentielle à connaître, non seulement pour les cas d'action directe, mais dans tous les autres; attendu qu'elle définit la constitution des composés, caractérise les travaux accomplis dans les transformations et permet ainsi de faire la part de la transformation elle-même, indépendamment des énergies accessoires, mises en jeu pour la provoquer.

2. *Acétylène et ses polymères.* — L'acétylène libre se combine directement avec lui-même, de façon à donner naissance au diacétylène $(C^2H^2)^2$, au triacétylène $(C^2H^2)^3$ ou benzine, au tétracétylène ou styrolène $(C^2H^2)^4$, au pentacétylène ou hydrure de naphtaline $(C^2H^2)^5$, à l'hexacétylène ou tétrahydrure d'acénaphtène $(C^2H^2)^5$, etc. : ainsi que je l'ai constaté par expérience ([2]). Le produit principal de ces polymérisations, lorsqu'on opère au-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 449 à 469, et surtout t. XII, p. 5 à 97.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 52.

dessous de la température du ramollissement du verre, c'est-à-dire vers 400° ou 500°, est la benzine. Les relations thermiques suivantes caractérisent ces condensations.

$2C^2H^2 = C^4H^4$: non mesurée

$3C^2H^2 = C^6H^6$ benzine (gazeuse)............ $+163^{Cal}$

ou $+54,3 \times 3$

$4C^2H^2 = C^8H^8$ styrolène gazeux.... ..... $+216,3 - W$ (¹)

ou $\left(+54,1 - \frac{W}{4}\right) \times 4$

On voit d'après ces chiffres que la condensation de chaque molécule d'acétylène dégage environ $+54^{Cal}$, en moyenne : valeur voisine de l'énergie emmagasinée dans cette molécule (-58^{Cal},1) et sensiblement supérieure à la chaleur que l'acétylène dégage en s'unissant avec l'hydrogène, H^2($+43^{Cal}$,5).

La simplicité de cette relation mérite d'autant plus d'être remarquée que les polymérisations précédentes répondent à des variations inégales dans la capacité de saturation; ou, si l'on aime mieux, à des relations différentes entre le nombre de liaisons, entre les atomes de carbone successivement accumulés. Par exemple, la benzine est un corps relativement saturé; tandis que le styrolène est un carbure incomplet, analogue à l'éthylène $C^8H^8(-)$; de même l'hydrure de naphtaline $C^{10}H^8(H^2)(-)$. Nous allons retrouver ces relations sous une autre forme plus précise.

3. *Acétylène combiné avec les autres carbures.* — L'acétylène se combine directement et à volumes égaux avec une multitude d'autres carbures, tels que l'éthylène, le propylène, ainsi que je l'ai constaté expérimentalement :

$$C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6 \text{ (crotoxylène)};$$
$$C^2H^2 + C^3H^6 = C^5H^8 \text{ (isoprène ou isomère), etc.}$$

Mais la chaleur de formation des carbures résultants n'a été mesurée que pour le styrolène et l'acénaphtène :

Styrolène : C^2H^2 gaz + C^6H^6 liq. = C^8H^8 liq.,

c'est-à-dire

$C^2H^2(-)(-) + C^6H^6 = C^2H^2(C^6H^6)(-)$, dégage. $+46,1$

Acénaphtène : C^2H^2 gaz + $C^{10}H^8$ sol. = $C^{12}H^{10}$ sol.,

(¹) W, chaleur de vaporisation.

c'est-à-dire

$$C^2H^2(-)(-) + C^{10}H^8(-)(-)$$
$$= C^2H^2(C^{10}H^8)(-)(-)(-), \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +36^{Cal},3$$

La chaleur dégagée est moindre que dans le cas précédent, pour une réaction similaire.

On remarquera que la chaleur dégagée par une molécule d'acétylène combinée va en diminuant, à mesure que le poids moléculaire du carbure combiné à l'acétylène est plus considérable. On a, en effet, l'état physique du carbure combiné demeurant le même que celui du composé résultant,

Pour $2C^2H^2$ combinés avec C^2H^2 gaz, formant un composé gazeux, la benzine	+163^{Cal} ou +81,5 × 2
Pour C^2H^2 combiné à C^6H^6 liq., styrolène liquide ...	+ 46,3
Pour C^2H^2 combiné à $C^{10}H^8$ sol., acénaphtène solide.	+ 36,3

4. *Autres carbures incomplets.* — Il est probable qu'il existe beaucoup d'autres carbures que l'acétylène, susceptibles d'entrer en combinaison directe.

En effet, cette propriété doit appartenir également aux carbures polymérisables par la chaleur, lesquels se combinent ainsi à une température inférieure au rouge avec leur propre molécule : il est probable qu'ils doivent s'unir aussi avec les autres molécules du même ordre; les molécules qui entrent ainsi en combinaison étant d'ailleurs celles des carbures incomplets.

Tel est le cas, notamment, de l'amylène changé en diamylène, réaction qui a lieu en fait sous l'influence de la chaleur seule :

$$C^5H^{10}(-) + C^5H^{10}(-) = C^{10}H^{20}(-), \text{ dégage:}$$
$$+15^{Cal},3 \text{ (tous corps gazeux)}; \quad +11^{Cal},8 \text{ (tous corps liquides)}.$$

Tel est aussi le cas des carbures camphéniques, carbures polymères, en tant que dérivés de C^5H^8, carbure monomère, lequel est susceptible, en fait, de les produire expérimentalement

$$2C^5H^8 = C^{10}H^{16}; \quad 3C^5H^8 = C^{15}H^{24}; \quad 4C^5H^8 = C^{20}H^{32};$$

mais jusqu'ici on ne possède aucune mesure, autre que celles relatives à $C^{10}H^{16}$, pour cette série; son étude soulève d'ailleurs des questions d'isomérie spéciale.

L'acide sulfurique et divers autres agents sont susceptibles de

provoquer des polymérisations et des combinaisons réciproques du même ordre. C'est là un sujet qu'il convient de signaler aux expérimentateurs thermochimiques; car nous possédons trop peu de données pour y insister actuellement. Il suffit de signaler ces problèmes, pour en comprendre l'intérêt.

5. *Méthylène et carbures méthyléniques* C^nH^{2n}. — Les carbures méthyléniques, à la série desquels appartient d'ailleurs l'amylène, soulèvent des questions d'une haute importance en Chimie organique. En effet, ces carbures se produisent simultanément dans un grand nombre de réactions pyrogénées, particulièrement lorsqu'on distille les sels alcalins des acides gras, $C^nH^{2n}O^2$ ([1]), circonstance où ces carbures résultent de la condensation du formène naissant

$$\left\{\begin{array}{l} CH^4 - H^2 = CH^2, \\ nCH^2 = C^nH^{2n}. \end{array}\right.$$

J'ai constaté, en effet, que le formène libre, chauffé au rouge, fournit par perte d'hydrogène ([2]) les trois carbures $(CH^3)^2$, $(CH^2)^2$, $(CH)^2$; notamment l'éthylène

$$2CH^4 = C^2H^4 + 2H^2,$$

lequel peut être regardé comme le polymère du méthylène

$$2CH^2 = C^2H^4.$$

J'ai obtenu d'ailleurs, en même temps, le propylène, C^3H^6, et les carbures plus condensés

$$3CH^2 = C^3H^6 \quad \text{ou} \quad CH^2 + C^2H^4 = C^3H^6,$$
$$4CH^2 = C^4H^8 \quad \text{ou} \quad CH^2 + C^3H^6 = C^4H^8, \quad \text{etc.}$$

Toutes ces condensations, effectuées au moyen du formène libre, c'est-à-dire de l'hydrure de méthylène, sont semblables à celles de l'acétylène; sauf cette différence que le méthylène libre n'a pu être isolé jusqu'à ce jour. L'ensemble de ces faits peut être exprimé, en disant que les carbures polyméthyléniques, C^nH^{2n}, résultent de la condensation du méthylène naissant, au même titre que les

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 12, 29, 56.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVI, p. 148.

carbures polyacétyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, résultent de la condensation de l'acétylène libre.

Le même résultat, c'est-à-dire la transformation du formène en carbures condensés, peut être réalisé, d'après mes expériences, dans la distillation sèche des sels organiques les plus simples, tels que les acétates et les formiates, sels qui produisent en abondance du formène ([1]) :

Acide acétique : $C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2$
Acide formique : $4CH^2O^2 = CH^4 + CO^2 + 2(CO^2 + H^2O)$.

C'est ce formène qui donne ainsi, par ses condensations accomplies au moment de la réaction pyrogénée, la série polyméthylénique, C^nH^{2n}.

Examinons les relations thermochimiques qui caractérisent ces condensations.

Le méthylène n'ayant pas été isolé, nous ignorons sa chaleur de formation par les éléments. D'après les analogies, déduites de la comparaison entre l'éthylène et le propylène, on aurait

$C + H^2 = CH^2$ gaz.................... -20^{Cal} environ,

valeur négative qui rend compte jusqu'à un certain point de l'instabilité du carbure et de sa transformation immédiate en polymères.

D'ailleurs

	Cal
$C^2 + H^4 = C^2H^4$ (éthylène gaz)................	$-14,6$
$C^3 + H^6 = C^3H^6$ (propylène gaz)..........	$9,4$
$C^4 + H^8 = C^4H^8$ (isobutylène gaz)............	$+2,6$
$C^5 + H^{10} = C^5H^{10}$ (amylène gaz)...............	$-7,3$

On aurait dès lors,

$CH^2 + CH^2 = C^2H^4$.......	$+5,4$
$CH^2 + C^2H^4 = C^3H^6$..	$-5,2$
$CH^2 + C^3H^6 = C^4H^8$..........	$-11,0$
$CH^2 + C^4H^8 = C^5H^{10}$........................	$+4,7$

Il y a chaleur dégagée à chaque condensation. On ne saurait s'attendre à une régularité parfaite; le butylène et l'amylène appartenant à des séries isomériques spéciales, que nous ne pouvons

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LIII,. p. 75 et 158 (1858).

caractériser d'une façon plus étroite au point de vue thermique, faute de faits. Mais le caractère général des phénomènes demeure le même dans toute la série : ce qui correspond avec un fait non moins général, à savoir que la saturation demeure normale dans toute la série polyméthylénique; tous ces carbures étant également des composés incomplets du premier ordre, d'après leur mode de génération

$$CH^2(-) + C^nH^{2n}(-) = C^{n+1}H^{2n+2}(-).$$

Tous les carbures méthyléniques peuvent d'ailleurs se combiner deux à deux, je veux dire avec un carbure identique ou différent de la même série, ainsi qu'il a été expliqué (p. 488) pour l'amylène : la capacité de saturation du carbure résultant demeure la même, c'est-à-dire que sa molécule doublée constitue toujours un carbure incomplet du premier ordre.

Dans la série normale on aurait, dès lors, pour la chaleur de formation d'un carbure quelconque, pris à l'état gazeux,

$$C^n + H^{2n} = C^nH^{2n} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -25^{Cal},5 + 5,5n \text{ environ.}$$

Pour l'état liquide, il faut ajouter la chaleur de vaporisation W, soit 6^{Cal} à 8^{Cal} environ.

Mais dans les autres séries le coefficient thermique de n peut être un peu différent. Pour l'isobutylène, par exemple, il serait : +7,0; entre l'amylène et le diamylène : $+4,5\times5$. Entre l'isobutylène (+2,6) et l'isodibutylène (+45 environ) supposés gazeux, on aurait au contraire: $+11^{Cal}\times4$; ce qui semble excessif (sauf erreur d'expérience).

Observons encore que ces chiffres ne demeurent pas applicables aux isomères doués d'une capacité de saturation différente, tels que l'hexahydrobenzol, C^6H^{12}, carbure cyclique relativement saturé. En effet, la chaleur de formation de l'hexylène normal à l'état gazeux répondrait, d'après le calcul, à $+7^{Cal},5$, soit $+14^{Cal}$ environ à l'état liquide; tandis que l'on a trouvé pour l'hexahydrobenzol liquide : $+46^{Cal},6$: ce qui fait un excès de $+32^{Cal},6$, correspondant à la perte de saturation, représentée par les liaisons spéciales du système (p. 481).

6. *Carbures homologues.* — C'est ici le moment de faire observer que la transformation d'un carbure d'hydrogène quelconque, C^nH^{2p}, dans son homologue prochain, $C^{n+1}H^{2p+2}$, peut être regardée comme résultant de la combinaison intégrale, ou saturation, du

méthylène par ce carbure

$$CH^2(-) + C^nH^{2p} = C^{n+1}H^{2p+2}.$$

Il résulte de là que la chaleur de formation des carbures d'hydrogène doit s'accroître en moyenne de 5^{Cal},5, en passant d'un homologue à son homologue supérieur : ce qui est conforme à l'expérience.

Or cette transformation peut être aussi rapportée à une substitution réelle du formène à l'hydrogène, à volumes égaux,

$$CH^4 + C^nH^{2p-2}(H^2) = C^nH^{2p-2}(CH^4) + H^2;$$

ou bien à une substitution fictive du prétendu radical méthyle à un atome d'hydrogène, comme on le fait en général dans les formules atomiques aujourd'hui reçues,

$$C^nH^{2p-1}.H \text{ étant changé en } C^nH^{2p-1}.CH^3.$$

Ce sont là, en réalité, trois formes de langage différentes, aboutissant à une déduction identique.

Mais ce sujet, envisagé au point de vue thermochimique, mérite des développements spéciaux; aussi me paraît-il utile d'étudier, à ce point de vue, les carbures homologues, et plus généralement les substitutions entre l'hydrogène et les divers carbures d'hydrogène.

§ 4. — Substitutions entre l'hydrogène et les carbures d'hydrogène.

Dans les formules atomiques usitées, on raisonne sur les substitutions, de préférence aux combinaisons; ces substitutions ayant lieu soit entre l'hydrogène et les carbures d'hydrogène, soit entre les divers carbures. Elles s'accomplissent tantôt avec conservation de la capacité de saturation des composants, laquelle résulte de la conservation des types initiaux; tantôt avec diminution, ou accroissement, dans la capacité de saturation : ce qui implique un changement du type, c'est-à-dire de la nature et spécialement du nombre des liaisons établies entre les divers atomes de carbone au sein de la molécule. L'étude des phénomènes thermochimiques correspondants offre un grand intérêt; mais les substitutions entre l'hydrogène et les carbures n'ayant pas lieu directement, elles ne peuvent être discutées que par voie de comparaisons numériques, comparaisons pour lesquelles les données actuelles sont malheu-

reusement trop peu multipliées. Nous allons signaler les faits les mieux caractérisés.

Établissons d'abord des formules générales pour le calcul thermique des substitutions.

Soit un carbure C^nH^{2p}, nous pouvons y substituer H^2 par un autre carbure $C^{n'}H^{2p'}$; ce qui revient à remplacer fictivement H par $C^{n'}H^{2p'-1}$ dans le premier carbure. De là les deux équations suivantes, dans l'une desquelles figurent seulement des corps réels,

$$(1) \qquad C^nH^{2p} + C^{n'}H^{2p'} = C^{n+n'}H^{2(p+p'-1)} + H^2;$$

tandis que, dans l'autre figure, un résidu fictif ou radical substitué

$$(2) \qquad C^nH^{2p-1}(H) + C^{n'}H^{2p'-1} = C^nH^{2p-1}(C^{n'}H^{2p'-1}) + H,$$

A étant la chaleur dégagée pour la formation du carbure C^nH^{2p} par les éléments; B, la même quantité pour le carbure $C^{n'}H^{2p'}$; C, la même quantité pour le carbure résultant; la chaleur dégagée par la réaction qu'exprime la première équation sera

$$[1] \qquad X = C - A - B;$$

X est ainsi une quantité complètement définie par expérience.

Cette quantité étant d'ordinaire négative, nous envisagerons de préférence — X, qui exprime la transformation inverse, le phénomène direct répondant à une dissociation [1].

Quant à la substitution exprimée par la deuxième équation, on peut l'exprimer en prenant la différence C — A; différence insuffisamment définie d'ailleurs, attendu qu'elle comprend deux quantités B et X,

$$[2] \qquad C - A = B + X.$$

Si B est constant, comme il arrive dans la formation des homologues (substitution forménique ou méthylée), on peut rechercher quelles lois président à cette substitution.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 469 : *Théorie des corps pyrogénés.*



I. — CARBURES HOMOLOGUES (substitution méthylée).

1. *Série normale saturée.*

(CH^4 remplaçant H^2 [1], ou CH^3 remplaçant H [2]).

	Formation par les éléments.			Chaleur C — A dégagée d'après [2].	Chaleur X mise en jeu d'après [1].
CH^4	gaz + 18,9	»	»	+ 4,4	−14,5
C^2H^6	gaz + 23,3	»	»	+ 7,2	−11,7
C^3H^8	gaz + 30,5	»	»	+ 19,5 ou + 6,5 × 3	−37,2 ou −12,4 × 3
C^6H^{14}	gaz + 50,0 environ,	liq. + 57,6	»	+ 2,2	−16,7
C^7H^{16}	»	liq. + 59,8	»	+ 63,6 ou + 7,1 × 9	−11,7 × 9
$C^{16}H^{34}$	»	liq. + 123,2	»	+ 9,3 − F ou $\left(+2,2-\frac{F}{4}\right)\times 4$	$\left(-16,6+\frac{F}{4}\right)\times 4$
$C^{20}H^{42}$	»	liq. + 132,5 − F,	sol. + 132,5		

D'après l'équation [2], C — A donnerait comme valeur moyenne pour chaque CH^3 substitué, l'état des deux carbures comparés étant d'ailleurs le même, la valeur $+6^{Cal}$ pour l'état gazeux, et la valeur moyenne $+5^{Cal}$ pour l'état liquide : avec des variations qui oscillent entre 7,2 et 2,2; variations attribuables en partie aux erreurs d'expérience, en partie aux différences individuelles de structure physique et chimique.

D'après l'équation [1], qui exprime la réaction réelle, la chaleur absorbée par CH^4 substitué varie de 11,7 à 16,7; elle est, en moyenne, de 13,3 pour l'état gazeux; de 13,9 pour l'état liquide, le formène étant toujours supposé gazeux. Si l'on pouvait rapporter ce carbure à l'état liquide, la chaleur de formation de ses homologues liquides serait réduite d'autant, circonstance qu'il convient de ne pas oublier dans les discussions théoriques.

On ne saurait attendre entre les valeurs déduites des chaleurs de combustion une concordance absolue plus considérable que les précédentes, dès que le poids moléculaire du carbure s'élève. En effet, la chaleur de formation est calculée d'après la différence des chaleurs de combustion, quantité qui s'élève de 157^{Cal} à 158^{Cal} environ, chaque fois que l'on passe d'un terme à son homologue supérieur : elle est donc trente fois aussi considérable, pour l'état liquide, que la différence des chaleurs de formation. Une erreur de $\frac{1}{100}$ sur les chaleurs de combustion produit, sur les chaleurs de formation, une variation de 1^{Cal} pour les carbures renfermant 2 atomes de carbone; pour ceux qui en contiennent n atomes, l'incertitude sera, dès lors, de $\frac{n}{2}$ Calories environ. Les écarts signalés ci-dessus peuvent être attribués à cette cause, jointe aux traces d'impuretés des corps mis en expérience. Pour le carbure $C^{20}H^{42}$, par exemple, on arrive ainsi à une incertitude de 10^{Cal}, laquelle est voisine de la chaleur de substitution de $2CH^3$. Il convient de ne jamais oublier ces limites d'erreur, dans la discussion des chaleurs de formation des composés organiques.

Observons ici que la valeur moyenne +157,5, qui représente la différence de chaleur de combustion est applicable, non seulement aux carbures d'hydrogène, mais à tous les composés homologues, alcools, aldéhydes, acides, éthers, alcalis, etc. Par suite, la différence des chaleurs de formation, soit $+163,3 - 157,5 = +5^{Cal},8$ ou +5,5 plus simplement, répond en général à la formation des homologues véritables. Elle peut servir à en définir les relations sérielles, dans tous les cas où le radical méthyle CH^3 est lié au carbone.

Mais si ce radical était lié avec l'oxygène, — ce qui implique une relation fonctionnelle toute différente, celle d'un éther méthylique comparé à l'acide dont il dérive, par exemple, — la relation thermique serait toute différente : en effet, la liaison avec l'oxygène, dans la formation des éthers, a pour effet d'accroître la chaleur de combustion du système et de la porter en moyenne de 2^{Cal} environ, au delà de la somme des éléments, $C + H^2$, valant $163^{Cal},3$, ce qui fait $+165^{Cal},3$. La liaison du radical méthyle avec l'azote, dans la formation des alcalis, lesquels sont, en réalité, les éthers de l'ammoniaque, exerce une influence analogue, et donne aussi lieu à un excès des chaleurs de combustion, etc.

2. Il convient maintenant d'examiner les séries de carbures saturés, isomériques avec la série normale, c'est-à-dire qui renferment des chaînes latérales. Tel est le butane normal, comparé avec l'isopropylméthane, tous deux gazeux :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}}_{\text{Butane normal.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ |\diagup H \\ C\!\!-\!\!\!-\!\!\!-CH^3. \\ \;\diagdown CH^3 \end{array}}_{\text{Isopropylméthane.}}$$

D'après la loi précédente, la chaleur de formation du butane normal serait $+35^{Cal},5$: elle n'a pas été mesurée. Or on a trouvé pour l'isomère $+35,0$; ce qui est sensiblement le même chiffre.

De même, l'hexane normal a fourni $+57^{Cal},6$ à l'état liquide,

$$\begin{array}{cc} CH^3 & CH^3 \\ | & | \\ CH^2 & CH^2. \\ | & | \\ CH^2 & \!\!\!-\!\!\!\; CH^2 \end{array}$$

Et son isomère, le diisopropyle : $+49^{Cal},9$ à l'état gazeux,

$$\begin{array}{ll} CH^3 & CH^3 \\ |\diagup H & |\diagup H \\ C\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!- & C\!-\!CH^3. \\ \;\diagdown CH^3 & \end{array}$$

En admettant une chaleur de vaporisation voisine de $+7,0$, les deux nombres coïncident sensiblement.

D'après ces exemples, les seuls connus, les isomères saturés posséderaient sensiblement la même chaleur de formation, quelle que soit leur structure intérieure.

3. *Série éthylénique* (carbures incomplets du premier ordre).

Carbures normaux.

	État gazeux.	Chaleur C — A (homologie) [2].	Chaleur X (substitution) [1].
C^2H^4	—14,6	+5,2	—13,7
C^3H^6	— 9,4		

Ce sont les mêmes valeurs que pour les carbures saturés.

4. *Autres types.* — Les autres carbures de cette série appartiennent à des types différents. Tel est le triméthylène, C^3H^6 ($-17^{Cal},1$), dont il a été question ailleurs, et qui donnerait une différence homologue négative : —2,5 au lieu de +5,2 : on a donné l'explication (p. 477) de cette anomalie, qui se rattache à l'isomérie dynamique.

Le pseudobutylène gazeux

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

possède la chaleur de formation suivante : $+2^{Cal},6$; ce qui ferait pour la différence homologue [2] : + 12,0 au lieu de + 5,8;

Ou bien d'après l'équation [1] pour la substitution : — 6,9; au lieu de — 13,3.

Les données thermiques comparatives manquent pour discuter avec certitude les causes de ces écarts inégaux.

L'amylène, mélange de plusieurs isomères, répond à une chaleur de formation de $+7^{Cal},3$ (gaz). Cependant, entre cet amylène et le pseudobutylène, la différence homologue, + 4,7, est sensiblement normale.

La chaleur de formation du diamylène, $C^{10}H^{20}$: $+29^{Cal},9$ (état gazeux), est aussi sensiblement celle du carbure normal. De même

entre le diamylène et l'amylène, l'écart homologue

$$+\frac{22,3}{5}=+4^{Cal},5$$

répond à peu près au chiffre normal.

Au contraire, l'isodibutylène liquide (formation $+53^{Cal},9$) et l'isotributylène liquide ($+100,7$) offrent entre eux et par rapport à l'isobutylène supposé liquide ($+2,6+W$, W chaleur de vaporisation), des écarts qui s'élèveraient, pour une différence homologue nCH^2, à $+11^{Cal},5\times n$ environ, au lieu de $+5,8\times n$: écarts qui semblent excessifs et qui peuvent résulter du défaut de pureté de ces carbures.

5. *Carbures* C^nH^{2n} *cycliques*. — Série relativement saturée. Les seuls cas certains sont l'hexahydrure de benzine : C^6H^{12} (formation : $+46^{Cal},6$, liquide) et l'hexahydrure de toluène C^7H^{14} ($+48,1$ liquide). Au point de vue de l'homologie, l'écart entre ces deux carbures, soit $+1^{Cal},5$, comparé au chiffre théorique $+5,8$, est sensible. Cependant, il ne surpasse pas la limite d'erreur entre deux chaleurs de combustion qui s'élèvent à 1100^{Cal}.

Remarquons que l'hexaméthylène normal, d'après le calcul, aurait une chaleur de formation de $+14^{Cal}$ environ (liquide); tandis que l'hexaméthylène cyclique qui précède répond à $+46^{Cal},6$. La saturation interne qui caractérise ce dernier représenterait donc un dégagement de $+34^{Cal}$ environ : c'est-à-dire qu'elle équivaut à une combinaison énergique, telle que serait celle de l'hydrogène, H^2, avec un carbure non saturé (*voir* p. 475).

On connaît aussi la chaleur de formation d'un autre carbure cyclique, le nonaphtène, C^9H^{18}; chaleur qui répond à $+86^{Cal},5$ et son isomère à $+85,5$. Jusqu'ici ces derniers carbures ont été réputés les hydrures des carbures benzéniques; cependant ils n'y répondent pas par leur chaleur de formation. En effet, un hydrure cyclique isomère C^9H^{18}, homologue du dérivé C^6H^{12} de la benzine, devrait avoir, à l'état liquide, une chaleur de formation égale $+63^{Cal}$ environ. Quant à l'ennéaméthylène normal liquide, autre isomère non cyclique, homologue de l'éthylène, il répondrait seulement à $+32^{Cal}$. Ainsi la chaleur de formation des nonaphtènes l'emporte de 50^{Cal} sur les carbures normaux et de 23^{Cal} sur les hydrures benzéniques. Dès lors elle répondrait à un type différent des deux précédents.

6. *Carbures acétyléniques* (carbures incomplets du second ordre);

Carbures normaux :

C^2H^2	$-58^{Cal},1$	$+5,5$
C^3H^4	$-52^{Cal},6$	

c'est la valeur normale pour les homologues.

Autres types :

C^6H^{10} (diallyle) gaz .... $+8^{Cal},5$

Entre ce carbure et l'acétylène l'écart est

$$+64^{Cal},6, \quad \text{ou} \quad +16^{Cal},1 \times 4;$$

tandis que pour le carbure normal, dérivé de l'acétylène, la différence homologue devrait être de $+23^{Cal}$ environ : c'est là un écart considérable, répondant à une différence de structure et non de saturation, mais sur lequel il ne paraît pas utile d'établir actuellement de discussion, les données de comparaison faisant défaut.

La différence est encore plus forte pour le tétrahydrobenzol, carbure isomère cyclique, relativement saturé; sa chaleur de formation à l'état liquide étant $+18,8$; soit $+11^{Cal}$ environ pour l'état gazeux. Il est digne d'intérêt que l'écart soit si faible entre ce carbure cyclique et le diallyle.

De même entre le diallyle, C^6H^{10}, et le menthène $C^{10}H^{18}$, dont la différence brute est exprimée par $4CH^2$, pour l'état liquide, l'écart des chaleurs de formation serait $+25^{Cal}$ environ; soit $+6^{Cal} \times 4$; ce qui est voisin du chiffre normal des homologues, malgré la grande différence de structure des deux carbures.

7. *Carbures benzéniques* (relativement saturés ou cycliques). — État liquide. Reproduisons leurs valeurs thermiques, observées la plupart par M. Stohmann :

	Chaleur de formation.	Différence homologue.
C^6H^6 benzine	$-4,1$	$+6,4$
C^7H^8 toluène	$+2,3$	$+12,9$
C^8H^{10} xylène (ortho)	$+15,2$	
» (méta)	$+15,1$	
» (para)	$+15,1$	
C^9H^{12} (propylbenzine)	$+14,1$	

		Chaleur de formation.	Différence homologue.
C^9H^{12}	(iso)	+12,8	
»	(mésitylène)	+11,1	
$C^{10}H^{14}$	(tétraméthylbenzine) solide	+32,1	+ 6,5×2
»	(cymol, propyltoluène para)	+13,5	
»	(propyltoluène normal)	+19,9	+ 5,8
»	(isopropyltoluène : 1,3)	+15,9	
$C^{11}H^{16}$	(pentaméthylbenzine)	+35,2	+ 3,1
$C^{12}H^{18}$	(hexaméthylbenzine)	+40,4	+ 5,2

Cette famille de carbures donne lieu à des remarques importantes. En premier lieu, la différence thermique, due à la substitution forménique normale, varie entre des limites assez étendues : l'écart normal est voisin, en moyenne, de 5 à 6^{Cal}. Mais il s'élève à 12,9 entre le toluène et le xylène, et il pourrait même tomber à — 4,1, pour une structure différente; en admettant que le mésitylène soit une triméthylbenzine (symétrique).

Les trois xylènes isomères (diméthylbenzines) ont sensiblement la même chaleur de formation; identité qui ne subsiste pas pour les isomères des autres carbures de constitution similaire.

Aussi, à cet égard, serait-il désirable de posséder les données relatives au quatrième isomère, l'éthylbenzine.

Les trois carbures isomères, C^9H^{12}, ont des chaleurs de formation voisines, quoique un peu plus écartées; car elles diffèrent entre elles de 3^{Cal}; chiffre compris d'ailleurs dans les limites d'erreur relatives aux chaleurs de combustion, dont ces nombres sont déduits. Mais toutes ces chaleurs de formation sont inférieures à celles des carbures C^8H^{10}; circonstance singulière, surtout pour le mésitylène envisagé comme triméthylbenzine : à ce titre, il devrait surpasser de 5^{Cal} à 6^{Cal} les diméthylbenzines ou xylènes.

Les carbures $C^{10}H^{14}$ forment un groupe d'isomères qui sont des dérivés propyliques et offrent des chaleurs de formation voisines entre elles : le propyltoluène surpasserait même la propylbenzine de 5^{Cal},8, ce qui est le chiffre normal entre homologues. Mais le cymol et l'isopropyltoluène donnent des chiffres trop faibles (limite des erreurs d'expérience?). Au contraire, la tétraméthylbenzine (solide) s'écarterait notablement de ces valeurs, même en tenant compte de sa chaleur de fusion, qui ne doit pas s'écarter beaucoup de 4^{Cal}. On arrive ainsi vers $+28^{Cal}$; or cette valeur surpasse de $13^{Cal} = 6,5 \times 2$ celle du xylène (ortho) : c'est à peu près

le chiffre normal pour les homologues. Au contraire, les dérivés propyltoluéniques isomères ont des chaleurs de formation bien plus faibles que cette tétraméthylbenzine normale ; anomalie qu'il convient de rapprocher de celle des propylbenzines.

En résumé, la valeur moyenne +5,8 représente à peu près la chaleur dégagée par la substitution méthylée normale, dans cette famille de carbures. Plus exactement, d'après le calcul, le composé $C^{6+n}H^{6+2n}$ possède, à l'état liquide, une chaleur de formation égale à $-4^{Cal}+7n$ en moyenne; sauf quelques anomalies, attribuables en partie à la difficulté d'obtenir des carbures absolument purs, ainsi qu'aux autres erreurs d'expérience. Plusieurs écarts cependant ne paraissent pas explicables de cette manière.

Indiquons encore les deux composés suivants, tous deux cristallisés, et réputés homologues,

Diphényle, $C^{12}H^{10}$..................	−33,5	$+17^{Cal},7$
Diphénylméthane, $C^{13}H^{12}$...........	−15,8	

Cet écart est excessif et semble accuser des constitutions différentes.

2. — Substitution phénylée.

L'hydrogène peut être remplacé dans un carbure d'hydrogène par un autre carbure quelconque : non seulement par le méthyle (homologie), mais aussi (isologie) par l'éthyle, le propyle, l'allyle et leurs isomères, etc. Mais les exemples de ces substitutions parmi les carbures n'ont guère été étudiés systématiquement, au point de vue thermochimique. Je me bornerai donc à rappeler les quelques observations générales, ou spéciales, signalées dans les pages précédentes; en donnant seulement plus de détails pour la substitution phénylée, qui offre un intérêt particulier. Plusieurs des cas connus méritent d'être discutés à notre point de vue.

La substitution du phényle, C^6H^5, à l'hydrogène, H, répond à l'équation génératrice réelle (substitution effective)

$$[1] \qquad C^nH^{2p}+C^6H^6=C^{n+6}H^{2p+4}+H^2,$$

et à l'équation fictive (substitution atomique)

$$[2] \qquad C^nH^{2p-1}(H)+C^6H^5=C^nH^{2p-1}(C^6H^5)+H.$$

Voici les chiffres thermiques qui correspondent, le premier à

l'équation réelle, le second à l'excès de la chaleur de formation du carbure substitué. Dans tous les calculs, nous envisagerons la benzine comme liquide :

	[1]. Équation réelle.	[2]. Substitution atomique.
Substitution dans le formène gazeux (toluène liquide)...........................	−12,5 (1)	−16,6
Substitution dans le propane gazeux (propylbenzine liquide).......................	−12,3 (2)	−16,4
Substitution dans l'éthylène gazeux (styrolène liquide).........................	− 2,6	− 1,5
Substitution dans une molécule de benzine gazeuse, l'autre molécule étant solide (diphényle solide).......................	−20,4 (3)	−22,2

On voit que cette substitution ne répond à une quantité à peu près constante que lorsqu'elle a lieu dans une même série, telle que la série saturée :

soit $-12^{Cal},4$ pour l'équation [1] réelle;
ou −16,5 pour la substitution [2].

Tous les corps supposés gazeux dans la série méthylbenzénique, l'équation [1] fournit les valeurs 13,0 et 13,9; voisines de celles qui répondent à la formation des carbures forméniques au moyen du formène (13,3; p. 495). Mais la valeur de substitution varie d'une série à l'autre, contrairement à ce qui se passe pour la substitution méthylique.

Observons que la chaleur de combinaison [1] des deux carbures, avec séparation d'hydrogène, est généralement négative; c'est-

(1) Tous les corps gazeux, on aurait :

[1] −13,0; [2] −24,3.

(2) Tous les corps gazeux :

[1] −13,9; [2] −25,0.

(3) On admet 1 molécule de benzine génératrice gazeuse, par analogie avec les cas précédents; la seconde molécule de benzine substituée étant solide, pour maintenir le parallélisme d'état avec le composé, qui est le diphényle solide.

On aurait :

Les deux molécules de benzine liquide.......	[1] −25,3;	[2] −29,4
Toutes les molécules solides, sauf H^2........	[1] −29,9;	[2] −31,7

à-dire qu'elle répond à un phénomène de dissociation, comme dans le cas des carbures forméniques. Citons encore la relation entre le toluène et le dibenzyle

$$2C^7H^8 \text{ liquide} = C^{14}H^{14} \text{ solide} + H^2$$

absorbe $-31^{Cal},4$.

Une molécule de toluène étant supposée gazeuse, et l'autre solide, ce nombre deviendrait $-23,7-S$, S étant la chaleur de solidification du toluène; ce qui le rapprocherait de la chaleur de formation du diphényle par la benzine.

La substitution simple [2], rapportée à une molécule de toluène gazeux, absorberait $-22^{Cal},0$, c'est-à-dire le même chiffre que pour le diphényle. Ce sont là des indications susceptibles d'être utilisées pour les calculs analogues. Mais, dans l'état présent de nos connaissances et jusqu'à ce que l'on possède des données plus nombreuses, il ne paraît pas utile de s'étendre davantage sur cet ordre de substitutions.

§ 5. — Isomérie.

Les relations qui existent entre les carbures d'hydrogène isomères ont été signalées pour la plupart dans les pages précédentes. Rappelons, en effet, que :

1° Les carbures isomères de constitution semblable et de même capacité de saturation (métamérie, isomérie de position et stéréoisomérie) ont des chaleurs de formation très voisines. Tels sont l'hexane et le diisopropyle, les trois xylènes (ortho, para, méta), les carbures C^9H^{18} (triméthylbenzine symétrique, propylbenzines), les propyltoluènes [1] etc.

De même, les stéréoisomères (camphènes actifs et inactif);

2° Au contraire, il existe un écart plus ou moins considérable entre les carbures isomères dont la capacité de saturation est différente, tels que les carbures cycliques et les carbures incomplets. Par exemple :

Le diallyle et le tétrahydrobenzol : l'écart des chaleurs de formation étant ici de $+5^{Cal}$ environ pour deux unités de saturation perdues;

(1) Avec un écart notable pour la tétraméthylbenzine, écart qui la ramène à la relation normale des carbures homologues.



L'hexahydrobenzol et l'hexaméthylène normal : l'écart des chaleurs de formation étant ici de $+20^{Cal}$ à $+25^{Cal}$ pour une unité de saturation perdue;

La benzine et le dipropargyle : l'écart des chaleurs de formation étant ici de +69,5 pour quatre unités de saturation perdues; soit $+17,4\times 4$;

De même entre le diphényle, carbure relativement saturé, et l'acénaphtène, carbure isomère, incomplet du troisième ordre, l'écart des chaleurs de formation est $+11^{Cal},1$ pour trois unités de saturation perdues.

Entre l'anthracène ($+42^{Cal},4$) et le phénanthracène ($-35^{Cal},2$), d'une part, et, d'autre part, le tolane, carbure incomplet d'un ordre plus élevé ($-73^{Cal},7$), l'écart des chaleurs de formation est de $+30^{Cal}$ à $+40^{Cal}$.

Cet écart se retrouve nécessairement entre les chaleurs dégagées par la combinaison des carbures isomères avec l'hydrogène, ou les autres corps, accompagnée de la régénération de composés identiques : il mesure en quelque sorte la facilité, ou la difficulté inégale de cette régénération.

La signification générale de ces faits n'est pas douteuse : *la perte de capacité de saturation équivaut à une véritable combinaison interne, accomplie avec dégagement de chaleur*. Le dégagement de chaleur ne répond pas d'ailleurs à une quantité constante, c'est-à-dire dépendant seulement de la variation survenue dans le nombre des liaisons; ou, ce qui est la même chose, dans la capacité de saturation. Du moins les tentatives faites pour établir de semblables relations ont échoué jusqu'ici; faute, sans doute, de faire les distinctions particulières à chaque série, distinctions qui devront être introduites à la suite de la détermination de valeurs thermiques plus multipliées.

3° La polymérie équivaut également à une combinaison, accomplie avec dégagement de chaleur; ainsi qu'il a été établi pour les carbures polyacétyléniques (p. 487) et pour le diamylène (p. 488).

4° Il existe parmi les carbures d'hydrogène, une classe spéciale d'isomérie, révélée par les études thermochimiques : l'*isomérie dynamique*, inverse en quelque sorte de l'isomérie cyclique ; car elle répond à un excès d'énergie, au lieu d'une perte. Le triméthylène et le térébenthène en fournissent des exemples frappants (p. 279). Mais cet excès se perd, lorsque les carbures entrent en combinaison pour former des composés, d'ailleurs également isomères.

§ 6. — Combinaisons des carbures d'hydrogène avec les corps simples ou composés.

1. La combinaison des carbures d'hydrogène avec les corps simples ou composés est réglée par les mêmes règles et limites de saturation que leur combinaison avec l'hydrogène. Rappelons ces règles, avant d'en examiner les conséquences thermochimiques.

Les carbures absolument saturés ne s'unissent directement et intégralement à aucun élément, à moins que cet élément ne leur enlève de l'hydrogène pour former un composé susceptible de se substituer à l'hydrogène éliminé. Par exemple, le formène, CH^4, ne se combine directement ni au chlore, ni au brome, ni à l'oxygène, ni à l'eau, ni à l'acide chlorhydrique.

Le formène et les carbures solides peuvent cependant, par voie indirecte, s'unir à un atome d'oxygène (bivalent), pour engendrer l'alcool méthylique

$$CH^4 + O = CH^4O \text{ dégage, tous corps gazeux} \ldots\ldots\ldots\ldots + 35^{Cal},0$$

Mais, en principe, cette transformation comprend deux phases : dans la première phase, l'oxygène, O, prend une molécule d'hydrogène, H^2, au formène, pour former de l'eau, H^2O; dans la seconde phase, cette eau se substitue à l'hydrogène éliminé

$$CH^2(H^2) + O = CH^2(H^2O).$$

On a coutume d'écrire cette réaction d'après les conventions de la notation atomique, en remplaçant l'eau par le radical fictif hydroxyle, HO, convention qui revient en réalité au même que la précédente

$$CH^3(H) + O = C^2H^3(HO).$$

On y reviendra tout à l'heure, en parlant des substitutions.

Observons encore que nous négligeons ici les composés qui dépassent les limites générales de la saturation, tels que les perbromures, periodures, etc., formés en vertu d'affinités beaucoup plus faibles; composés qui existent cependant, ainsi qu'on le constate pour les perbromures d'éthyle et de propylène (¹).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIII, p. 223 (perbromure d'éthyle); 7ᵉ série, t. IV, p. 110 (perbromure de propylène et de triméthylène). — Le présent Ouvrage, t. II, p. 400, 407, 408.

Les carbures saturés, ou non saturés, peuvent cependant se combiner intégralement avec certains composés, incomplets eux-mêmes, et dont ils achèvent la saturation propre. Tel est le cas de l'anhydride sulfurique SO^3, lequel s'unit d'une manière générale, directement ou indirectement, avec les carbures et avec la plupart des autres composés organiques

$$SO^3(-) + C^6H^6 = C^6H^6.SO^3.$$

On ne possède de données thermiques à cet égard que pour la benzine et le toluène : elles seront signalées.

2. Les carbures incomplets sont susceptibles de fixer intégralement, soit les éléments eux-mêmes, soit les hydracides, les éléments de l'eau, et généralement une molécule quelconque d'un corps simple, ou composé; le tout suivant les mêmes rapports de volume que l'hydrogène.

Par exemple, un carbure incomplet du premier ordre : $C^2H^4(-)$, fixe ainsi H^2, Cl^2, O^2, parmi les éléments; HCl, HBr, H^2O, AzH^3, AzO^3H, etc., parmi les corps composés.

De même un carbure incomplet du second ordre : $C^2H^2(-)(-)$, fournit deux ordres de composés :

Les uns, incomplets du premier ordre, en fixant une molécule : H^2, Cl^2, ClBr, HCl, Br^2, O^2, H^2O, etc.;

Les autres, saturés, en fixant deux molécules identiques : $2H^2$, $2Cl^2$, $2O^2$, 2HCl, etc.; ou dissemblables : $H^2 + Cl^2$, $H^2 + HCl$; $H^2 + O^2$; $Cl^2 + Br^2$, $Cl^2 + HCl$, etc.

Les éléments bivalents, tels que l'oxygène, donnent lieu à cet égard à une remarque spéciale, l'oxygène pouvant s'unir suivant deux degrés pour chaque ordre de saturation : tantôt un atome, O, joue le même rôle équivalent qu'un double atome de chlore, Cl^2; tantôt, au contraire, une molécule, O^2, est susceptible de remplir un rôle similaire à celui d'une molécule de chlore, Cl^2.

C^2H^4 fixe ainsi tour à tour O (aldéhyde) et O^2 (acide acétique); ces deux fixations ayant lieu directement, suivant les agents oxydants mis en œuvre.

3. Les carbures cycliques, c'est-à-dire à saturation relative, jouent aussi dans les réactions un rôle multiple; car ils fonctionnent :

Tantôt comme des carbures forméniques, saturés, incapables

d'addition directe dans les réactions modérées : ce qui arrive lors de leurs réactions les plus générales;

Tantôt comme des carbures incomplets, susceptibles d'additions successives, mais cela dans des réactions plus violentes, qui ouvrent l'anneau et rompent la liaison interne entre les atomes de carbone.

Ceci posé, nous allons passer en revue les données thermochimiques qui caractérisent les divers ordres de combinaisons des carbures incomplets, en commençant par les carbures éthyléniques.

4. Carbures éthyléniques.

I. Union avec les éléments.

Chlore.

Un seul chlorure a été l'objet de mesures exactes, le chlorure d'éthylidène :

$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2$ gaz .... $+51^{Cal},0$ environ

Son isomère, le chlorure d'éthylène, donnerait sensiblement les mêmes chiffres, d'après des mesures comparatives. Ce nombre est voisin de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique, et même un peu plus grand :

$H^2 + Cl^2 = 2HCl$ .... $+44^{Cal},0$

Brome (mesures directes).

		Cal
Éthylène :	$C^2H^4 + Br^2$ gaz $= C^2H^4Br^2$ gaz....	+27,2
	» liq. » liq.....	+29,1
Propylène :	$C^3H^6 + Br^2$ liq. $= C^3H^6Br^2$ liq.....	+29,3

Les deux carbures répondent à peu près au même chiffre.

Ce chiffre est voisin de la chaleur de formation du gaz bromhydrique et même un peu plus grand :

$H^2 + Br^2$ gaz $= 2HBr$ .... $+24^{Cal},6$

Mais le bromure de triméthylène, isomère avec le bromure de propylène, dégage bien plus de chaleur dans sa formation :

$C^3H^6 + Br^2$ liq. $= C^3H^6Br^2$ liq .... $+38^{Cal},5$

La différence entre 29,3 et 38,5 répond à l'isomérie dynamique du triméthylène (p. 279).

Pour les carbures normaux, on peut adopter une valeur voisine de $+29^{Cal}$ (brome et bromure liquides, carbure gazeux) jusqu'à nouvel ordre. Si le carbure était liquide, ce chiffre tomberait vers $+22^{Cal}$.

Ajoutons que ces bromures peuvent s'unir de nouveau avec une dose plus considérable de brome et former des polybromures, en dégageant une nouvelle dose de chaleur, faible d'ailleurs; telle que $+1^{Cal},0$ pour Br^2 ajouté à $C^3H^6Br^2$ (t. II, p. 400, 407, 408).

Oxygène.

		Cal
Éthylène :	$C^2H^4 + O = C^2H^4O$, aldéhyde (1), gaz......	+ 65,7 }
	» » liq......	+ 71,7 }.
	La formation indirecte de l'éther glycolique isomère, gaz...	+ 32,3 }
	» » liq......	+ 38,4 }
	$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$ acide acétique, gaz (2).	+121,3
		ou +60,6 × 2
	$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$ liquide..............	+131,3
Propylène :	$C^3H^6 + O = C^3H^6O$, aldéhyde, gaz.........	+ 65,5 (évalué)
	» acétone, gaz..........	+ 68,2 }
	» » liq...........	+ 72,7 }
	$C^3H^6 + O^2 = C^3H^6O^2$ acide propionique, gaz	+121,4
		ou +60,7 × 2
	» » liq..	+131,4
Butylène :	$C^4H^8 + O^2 = C^4H^8O^2$, acide butyrique, liq..	+131,4
Amylène	C^5H^{10} gaz + O = $C^5H^{10}O$, aldéhyde, gaz....	+ 60.0 (évalué)
	» » liq....	+ 67,1
	C^5H^{10} liq. + O = $C^5H^{10}O$, aldéhyde, liq....	+ 61,9
	C^5H^{10} gaz + $O^2 = C^5H^{10}O^2$, acide valérique ordinaire, liquide........................	+135,2
	C^5H^{10} liq. + $O^2 = C^5H^{10}O^2$, acide valérique ordinaire, liquide........................	+130,0
Camphène :		
	$C^{10}H^{16}$ crist. + O = $C^{10}H^{16}O$, camphre, crist.....	+ 55,6
	» + $O^2 = C^{10}H^{16}O^2$, ac. camphiq., crist.	+104,4

(1) Par l'action directe de CrO^3 pur.

(2) Le calcul a été établi pour $C^2H^4O^2$ amené à l'état de gaz normal, d'après les expériences que j'ai faites avec M. Ogier (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXX, p. 406. — Cet Ouvrage, t. II, p. 537).

L'oxydation du térébenthène (liq.) dégagerait $+20^{Cal},5$ de plus, dans les deux cas; cette différence répondant surtout à l'isomérie dynamique du térébenthène, condition semblable à celle du triméthylène (p. 279).

Il résulte de ces nombres :

1° Que l'union des carbures éthyléniques avec le brome (et, sans doute, avec les éléments analogues) dégage à peu près la même quantité de chaleur pour les carbures homologues, formant des composés de même constitution.

2° Le dégagement de chaleur est aussi le même sensiblement avec l'oxygène, lors de la formation des aldéhydes homologues, les carbures composés ayant le même état physique deux à deux, ainsi que les aldéhydes; c'est-à-dire en admettant que le phénomène se réduise essentiellement à la fixation de l'oxygène gazeux, dont le volume disparaît dans la réaction.

Le chiffre observé est un peu plus faible pour le camphène cristallisé, changé en camphre également cristallisé, sans que l'écart soit pourtant notable.

3° La transformation d'un même carbure en aldéhyde normal, ou en acétone, dégage des quantités de chaleur voisines.

4° Dans le cas où il se forme deux composés successifs, tels qu'un aldéhyde et un acide pris sous le même état physique, la chaleur dégagée est à peu près proportionnelle à l'oxygène fixé, avec une certaine décroissance.

Ce dégagement d'ailleurs répond à un chiffre voisin de la formation de l'eau

$$H^2 + O = H^2O \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +58^{Cal},1$$

Cependant l'union de l'hydrogène avec l'oxygène dégage un peu moins de chaleur que l'union des carbures d'hydrogène; différence également observable dans les combinaisons avec le chlore et le brome (p. 507).

Des relations approximatives analogues existent pour le camphène changé en acide et en aldéhyde. Mais la chaleur répondant à la fixation d'une même dose d'oxygène est notablement plus faible dans cette série que dans la série éthylénique; l'écart étant de 10^{Cal} pour le premier atome, et de 26^{Cal} à 27^{Cal} pour les deux atomes ensemble : ce qui correspond à la différence de constitution entre le camphène et les carbures éthyléniques proprement dits.

5° L'union de l'éthylène gazeux avec le brome gazeux, Br^2, lors de la formation d'un composé gazeux, dégage à peu près la même



quantité de chaleur que son union avec un atome d'oxygène, O, donnant lieu à un composé éthéré équivalent (éther glycolique). Mais s'il y a changement de fonction, comme dans la formation de l'aldéhyde, la chaleur dégagée est à peu près doublée.

6° L'union du carbure avec une molécule de brome, Br^2, ou avec une molécule d'oxygène, O^2, donne lieu à des divergences bien plus grandes, la chaleur dégagée étant à peu près quadruple dans le second cas; toujours à états physiques pareils. Mais ici, il y a changement complet de fonction, puisqu'on compare un composé éthéré avec un acide. Ceci montre que, dans les cas de ce genre, on doit s'attacher surtout aux relations d'équivalence, et non de poids moléculaire, un atome (ou une molécule) d'oxygène ayant une valence double d'un atome (ou d'une molécule) de brome.

II. Union avec les composés binaires.

Eau : formation des alcools.

		Cal
Éthylène.....	C^2H^4 gaz + H^2O gaz = C^2H^6O gaz........	+16,3
	» liq. » liq.........	+15,5
Propylène....	C^3H^6 gaz + H^2O liq. = C^3H^8O (iso) liq....	+21,0 ou 16,5
Triméthylène.	C^3H^6 gaz + H^2O gaz = C^3H^8O (normal) gaz.	+27,6
	» liq. = C^3H^8O (normal) liq..	+27,0
Butylène (iso).	C^4H^8 gaz + H^2O liq. = $C^4H^{10}O$ (iso) liq ...	+13,9
Amylène.....	C^5H^{10} gaz + H^2O gaz = $C^5H^{12}O$ (ferm.) gaz.	+15,5
	» liq. » liq.	+15,3
	C^5H^{10} liq. + H^2O liq	+10,1
Menthène....	$C^{10}H^{18}$ liq. + H^2O liq. = $C^{10}H^{20}O$ menthol sol.	+13,1
Camphène ...	$C^{10}H^{16}$ sol. + H^2O sol.....................	+ 0,9

L'hydratation des carbures éthyléniques gazeux, s'unissant à l'eau liquide pour former des alcools liquides, dégage en moyenne $+16^{Cal}$; nombre qui l'emporte de 8^{Cal} à 10^{Cal} sur la chaleur de liquéfaction physique du carbure : ainsi que le montrent les chiffres relatifs à l'amylène.

Le triméthylène donne un excès thermique, comme l'indique la théorie de l'isomérie dynamique (p. 279).

Le camphène, au contraire, ne fournit pour ainsi dire pas de chaleur dans sa transformation en alcool, tous les corps étant supposés solides. En tenant compte de la solidification du carbure, on retrouve donc ici, entre la série camphénique et la série éthylénique, une inégalité du même ordre que celle signalée plus haut (p. 509), dans les phénomènes d'oxydation ($+10^{Cal}$ environ).

III. Union avec les hydracides (éthers).

Éthylène	$C^2H^4 + HCl = C^2H^5Cl$ gaz	+31,7	$C^2H^4 + HBr = C^2H^5Br$ gaz	+33,9	$C^2H^4 + HI = C^2H^5I$ gaz	+38,2
	$C^2H^4 + HCl = C^2H^5Cl$ liq.	+38,1	$+ HBr = C^2H^5Br$ liq.	+40,6	» liq.	+45,7
Amylène	C^5H^{10} gaz $+ HCl = C^5H^{11}Cl$ gaz	+14,0	$C^5H^{10} + HBr = C^5H^{11}Br$ gaz	+13,1	$C^5H^{10} + HI = C^5H^{11}I$ gaz	+13,4
	$C^5H^{10} + HCl = C^5H^{11}Cl$ liq.	+20,0	$C^5H^{10} + HBr = C^5H^{11}Br$ liq.	+20,4	» liq.	+22,8
	C^5H^{10} liq. $+ HCl = C^5H^{11}Cl$ liq.	+14,8	C^5H^{10} liq. $+ HBr = C^5H^{11}Br$ liq.	+15,2	C^5H^{10} liq. $+ HI = C^5H^{11}I$ liq.	+17,6
Camphène	$C^{10}H^{16}$ sol. $+ HCl = C^{10}H^{17}Cl$ sol.	+15,3				
Térébenthène	$C^{10}H^{16}$ liq. $+ HCl = C^{10}H^{17}Cl$ sol.	+38,9				

1° On remarquera d'abord que les composés de l'éthylène dégagent beaucoup plus de chaleur que ceux des autres carbures (le térébenthène excepté) : ce qui tient sans doute à la différence entre les alcools primaires et les alcools secondaires ou autres, les éthers des premiers étant beaucoup plus stables.

2° La chaleur de formation de ces éthers éthyliques est d'un ordre de grandeur comparable à celle des sels ammoniacaux :

	Cal	
$AzH^3 + HCl = AzH^4Cl$	+42,6	sels solides.
$AzH^3 + HBr = AzH^4Br$	+45,6	
$AzH^3 + HI = AzH^4I$	+44,4	

3° Les trois hydracides donnent des nombres voisins entre eux, en s'unissant avec un même carbure d'hydrogène pour former des éthers, pris sous le même état. Cependant les composés iodhydriques l'emportent, soit sous forme gazeuse, soit sous forme liquide, et cela aussi bien avec l'amylène qu'avec l'éthylène.

Le chlorhydrate de camphène est comparable à cet égard avec le chlorhydrate d'amylène; pourvu qu'on prenne le carbure et son composé sous le même état physique.

Quant au chlorhydrate de térébenthène, il manifeste un excès de chaleur de formation, correspondant à l'excès accumulé par l'isomérie dynamique dans le carbure, circonstance qui en met à part toutes les combinaisons (p. 279).

I. Union avec les oxacides : Acide sulfurique.

En général, l'union des carbures d'hydrogène avec les oxacides se produit directement, avec les carbures camphéniques, qui contractent ainsi des combinaisons éthérées, même avec les oxacides organiques. A la vérité, on peut réaliser avec les autres carbures tous ces composés, qui sont des éthers, mais par voie indirecte; leur formation se ramène alors d'une façon plus simple à la théorie des alcools; c'est là qu'elle sera examinée. Nous agirons de même pour les composés dérivés de l'ammoniaque ou autres, formés par addition. Nous allons seulement donner ici quelques chiffres relatifs aux combinaisons directes des carbures éthyléniques avec l'acide sulfurique, en les ramenant par le calcul à l'état initial et final des acides étendus d'eau; la chaleur de formation des com-

posés neutres, et même celle des composés acides à l'état pur, n'ayant pas été mesurées :

Éthylène......	C^2H^4 gaz + SO^4H^2 étendu = $C^2H^6SO^4$ étendu	acide éthylsulfurique.	+16,9
		acide iséthionique...	+16,0
Propylène.....	C^3H^6 gaz + SO^4H^2 étendu = $C^3H^8SO^4$ étendu.....		+16,5
Triméthylène..	C^3H^6 gaz » »		+25,5

1° Les deux acides isomères qui dérivent de l'éthylène dégagent à peu près la même quantité de chaleur, malgré la différence de leur constitution ;

2° On remarquera que les deux carbures homologues, éthylène et propylène, dégagent la même quantité de chaleur, en s'unissant à l'acide sulfurique ; tandis que le triméthylène fournit en plus 9^{Cal}, chiffre qui répond à la perte d'énergie excédante, attribuable à l'isomérie dynamique.

Ajoutons ici les dérivés benzéniques, formés par l'addition du carbure avec l'anhydride, SO^3. Les mesures n'ont été prises que pour la formation des acides étendus. Tous calculs faits, on a

		Cal
C^6H^6 liq. + SO^3 solide.... + eau =	$C^6H^6SO^3$ étendu............	+34,7
» SO^4H^2 étendu »	$C^6H^6SO^3$ étendu + H^2O.....	— 2,6
C^7H^8 liq. + SO^3 solide.... + eau =	$C^7H^8SO^3$ étendu............	+35,9
» SO^4H^2 étendu »	$C^7H^8SO^3$ étendu + H^2O....	— 1,4

Les valeurs sont à peu près les mêmes pour les deux carbures homologues.

Les réactions précédentes doivent être regardées en réalité comme des substitutions, C^6H^6 engendrant

$$C^6H^5.SO^3H;$$

substitution dont le second degré n'est autre que le sulfobenzide

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} SO^2.$$

Mais l'étude thermique de ce dernier composé reste à faire. Remarquons seulement que si nous comparons la formation de l'acide iséthionique, à partir de SO^3 au lieu de SO^4H^2 étendu :

C^2H^4 gaz + SO^3 + H^2O + eau = $C^2H^6SO^4$ étendu, dégage.. $+53^{Cal},3$

Elle dégage donc environ 18^{Cal} de plus que la formation de l'acide

$C^6H^6SO^3$. Or, cette différence s'explique, parce qu'elle représente la somme de deux effets, à savoir :

1° La fixation d'une molécule d'eau en plus, le produit étant

$$C^2H^6SO^4 \quad \text{au lieu de} \quad C^2H^4SO^3;$$

2° La liquéfaction de l'éthylène. Pour tenir un compte approché de cette dernière, il suffira de calculer la formation de l'acide benzinosulfurique depuis SO^4H^2 étendu et le carbure gazeux, ce qui donnera $+4^{Cal},6$. L'hydratation proprement dite (1°), dans le cas de l'acide iséthionique, dégagerait donc environ

$$16,0 - 4,6 = +11^{Cal},4$$

valeur du même ordre de grandeur que l'hydratation qui change l'amylène en alcool correspondant (+ 10,1).

5. Carbures acétyléniques et carbures incomplets du second ordre.

Les composés formés par cet ordre de carbures, en dehors des combinaisons avec l'hydrogène et les autres carbures, n'ont guère été étudiés au point de vue thermique. Aussi le petit nombre de rapprochements qui vont être signalés comprennent-ils des changements de constitution, qui réclameraient une discussion spéciale. Je les reproduirai cependant, comme premiers jalons dans ces études.

	Acétylène gaz.		Allylène gaz.	Terpilène liquide (citrène).
$+Cl^2$.........	»	»	$C^6H^4Cl^2$ liq. +56,9 (triméthylène bichloré)	»
$+HCl$........	»	»	»	$C^{10}H^{17}Cl$ liq.. + 18,8
$+2HCl=$....	$C^2H^4Cl^2$ gaz........ + 48,5		»	$C^{10}H^{18}Cl^2$ sol. + 40,2
	— liq........ + 54,9 (chlorure d'éthylène) et (chlor. d'éthylidène)		»	»
$+2HBr=$...	$C^2H^4Br^2$ gaz....... + 47,4		$C^3H^6Br^2$ liq. +55,1 (bromure de propylène)	»
	— liq........ + 55,6 (bromure d'éthylène)			
$+H^2O$ gaz....	C^2H^4O gaz. + 51,1	C^2H^4O gaz. + 18,2	C^3H^6O gaz. +53,3	$C^{10}H^{18}O$ liq.. + 3,3 à −3,6
	— liq. + 57,1	— liq. + 24,3	— liq.. +60,8	»
— liq....	C^2H^4O liq. + 46,2 (aldéhyde)	C^2H^4O liq. + 13,4 (éther glycolique)	— liq.. +49,9 (acétone)	» (terpilénol inactif ou actif)
$+2H^2O$ liq....	$C^2H^6O^2$ liq. + 32,4 (glycol)	»	$C^3H^8O^2$ liq. +42,3 à +37,7 (propylglycol) (iso)	$C^{10}H^{20}O^2$ crist. + 16,6 (terpine)
$+O+H^2O$ gaz.	$C^2H^4O^2$ gaz normal.. +107,2	»	$C^3H^6O^2$ gaz. +107,0	$C^{10}H^{18}O^2$ crist. + 64,1
	— liq. +117,2 (acide acétique)	»	— liq.. +106,1 (acide propionique)	» (acide campholique)
» liq.	+107,3	»	»	»
$+O^2$.........	$C^2H^2O^2$ sol. +143,2 (glyoxal)	+148,3 (anh. glycollique)	»	$C^{10}H^{16}O^2$ crist. +107,4 (acide campholénique)
			»	— +122,1 (anhydride isomère)
$+O^2+H^2O$ liq.	$C^2H^4O^3$ sol. +149,4 (acide glycollique)	»	$C^3H^6O^3$ liq. +150 (acide lactique)	»
$+2O^2$.......	$C^2H^2O^4$ sol. +255,7 (acide oxalique)	»	$C^3H^4O^4$ sol. +266,3 (acide malonique)	$C^{10}H^{16}O^4$ sol. +231,4 à +221,7 (ac. camphorique droit ou inactif)

Ce Tableau donne lieu à diverses remarques :

1° Les chaleurs de transformation de l'acétylène et de l'allylène en bromhydrates, ou inversement (ce qui répond à une réaction réelle), sont à peu près les mêmes.

2° De même les chaleurs de transformation de ces carbures, l'un en aldéhyde éthylique, l'autre en acétone; le dernier corps ayant d'ailleurs une chaleur de formation voisine de celle de l'aldéhyde propylique.

3° De même la relation entre ces carbures et les acides acétique et propionique. Les derniers acides, en fait, peuvent être obtenus aisément par l'oxydation de l'acétylène et de l'allylène libres, ainsi que je l'ai établi.

4° De même le changement de ces deux carbures, l'un en acide glycollique (obtenu avec le perchlorure d'acétylène), l'autre en acide lactique.

5° Les acides oxalique et malonique répondent à un écart plus notable, et il en est de même des glycols éthylénique et propylénique.

6° Mais la série du terpilène, carbure de constitution différente, quoique pareillement carbure incomplet du deuxième ordre, fournit pour toutes ces réactions des valeurs beaucoup plus faibles que les dérivés de l'acétylène et de l'allylène : l'écart étant de 15^{Cal} environ, pour les dichlorhydrates; de 10^{Cal} à 16^{Cal}, pour les éthers (éther glycolique comparé au terpilénol); de 16^{Cal}, pour les alcools diatomiques; de 43^{Cal}, pour les acides monobasiques, et de 30^{Cal} à 40^{Cal}, pour les acides bibasiques : ce qui montre que l'écart varie avec la fonction.

7° L'union du carbure d'hydrogène avec l'oxygène, suivant deux proportions différentes, O^2 et $2O^2$, dégage : avec l'acétylène $+148,5$ et $+255,7$ ou $127,8 \times 2$; nombres dont le dernier approche du double du premier. Mais les fonctions des produits sont différentes.

Pour le terpilène, les réactions analogues développeraient

$$+107,4 \text{ et } +226,7 = 113,3 \times 2 \text{ ou } +231,5 = +115,7 \times 2 :$$

les fonctions des produits étant ici pareilles. Ces valeurs sont toujours moindres que pour l'acétylène.

Comparons maintenant ces valeurs avec celles qui répondent aux réactions semblables des carbures éthyléniques.

8° Soit d'abord l'union des carbures avec les éléments.

L'union avec le chlore, Cl^2, dégage des quantités de chaleurs

voisines (+56,9 avec l'allylène, calculée théoriquement; au lieu de +51,0 avec l'éthylène, mesurée réellement).

9° L'union avec O^2 répond à des nombres plus forts. Mais la fonction est ici bien différente; car les carbures éthyléniques fournissent des acides en O^2 (+131^Cal); tandis que les carbures acétyléniques fournissent, soit des anhydrides d'acides en O^3 (+148^Cal), soit des aldéhydes diatomiques (+143^Cal).

Au contraire, le terpilène donnerait un acide en O^2, en dégageant +107^Cal,4, et un anhydride d'acide en O^3, en dégageant +122,1. Toutes ces valeurs d'ailleurs sont inférieures aux précédentes, ce qui concorde avec les remarques faites plus haut sur ce carbure (p. 510);

10° Enfin l'union de O^4 dégagerait avec l'éthylène +215^Cal,7, en produisant un acide-aldéhyde (oxyglycollique ou dioxyacétique); tandis que les carbures acétyléniques, en produisant par cette réaction des acides bibasiques normaux, donnent lieu à un dégagement de chaleur supérieur, de 40^Cal à 50^Cal.

Pour le terpilène, l'écart est moindre (+7^Cal à +16^Cal), correspondant à une formation d'acide bibasique.

Poursuivons ces comparaisons sur les combinaisons de composés binaires.

11° La fixation de l'eau, $2H^2O$, sur C^2H^2, avec formation de glycol, dégagerait +32^Cal,4; c'est-à-dire sensiblement le double de la chaleur de formation de l'alcool éthylique par l'éthylène.

De même pour le glycol isopropylénique, en tant que formé par C^3H^4, on trouve +37^Cal,7; au lieu de +21,0 (ou +16,5) pour l'alcool isopropylique formé par le propylène.

Au contraire, le glycol terpilénique, en forme avec $C^{10}H^{16}$ (terpilène), développe + 16^Cal,6; valeur inférieure aux précédentes, d'autant plus qu'elle comprend une chaleur de solidification. Elle est d'ailleurs supérieure au double de la chaleur d'hydratation du camphène : ce qui correspond avec la constitution différente des deux carbures, terpilène et camphène.

12° La fixation simultanée de l'eau et de l'oxygène, $O + H^2O$, sur les carbures acétyléniques, dégage +107^Cal (acide acétique ou propionique liquide).

Or O fixé sur C^2H^4 dégage....	+71,7	(aldéhyde liquide)
H^2O séparément..........	+15,5	(alcool liquide)
	+87,2	

L'écart entre 107 et 87,2 correspond à la différence observée

entre la chaleur de constitution de la fonction aldéhyde et celle de la fonction acide.

13°	$O^2 + HO$ fixé sur les carb. acétyléniques :	+150 (acide-alcool).
	Or O^2 fixé par C^2H^4	+131,3 (acide)
	H^2O séparément	— 15,5 (alcool)
		+146,8

Le résultat est ici presque le même : ce qui s'explique, la fonction acide et la fonction alcool étant pareillement développées dans les deux cas.

14° La fixation de $2HCl$ sur C^2H^2, avec formation d'un composé gazeux, dégage $+48^{Cal},5$, ou $+24,2 \times 2$. Ce chiffre représente la moyenne entre $+31^{Cal},7$, observé pour l'union de HCl et C^2H^4 formant C^2H^5Cl, et $+14^{Cal},0$, qui répond à $HCl + C^5H^{10}$ formant $C^5H^{11}Cl$.

La fixation de $2HBr$ sur C^2H^2 et sur C^3H^4 dégage à peu près la même quantité de chaleur : ce qui est conforme aux analogies, cette quantité étant d'ailleurs sensiblement la même que pour la fixation de $2HCl$.

Enfin observons que cette quantité, soit $+47^{Cal},4$ ou $+23^{Cal},7 \times 2$ (état gazeux), est inférieure au double de la chaleur de la fixation de HBr sur C^2H^4 ($+33^{Cal},9$).

§ 7. — Substitutions dans les carbures d'hydrogène.

1. Les substitutions opérées dans les carbures d'hydrogène peuvent être regardées comme un procédé général de formation de tous les composés organiques, et ce point de vue sera développé dans les Chapitres suivants, consacrés aux différentes fonctions. Mais, pour le moment présent, on se restreindra à l'examen thermochimique des substitutions opérées, soit par les éléments, soit par les composés binaires les plus simples. On peut résumer les faits connus à cet égard, sous les chefs suivants :

Substitution de l'hydrogène par le chlore et analogues; substitution de l'hydrogène par les métaux ;

Substitution de l'hydrogène par les éléments de l'eau; substitution de l'hydrogène par l'oxygène; substitution de l'hydrogène par les hydracides : ces trois ordres de substitutions seront traités dans les Chapitres consacrés aux aldéhydes, aux alcools et aux acides;

Substitution de l'hydrogène par les résidus de l'acide azotique ou azoteux; elle va être examinée;

Substitution de l'hydrogène par l'ammoniaque et ses analogues : ce sujet sera traité dans le Chapitre consacré aux alcalis.

La substitution de l'hydrogène par les carbures d'hydrogène a d'ailleurs été examinée précédemment (p. 492).

2. *Substitution de l'hydrogène par le chlore.* — Cette substitution est représentée par la formule suivante :

$$C^n H^{2p} + m Cl^2 = C^n H^{2p-m} Cl^m + m HCl.$$

A étant la chaleur de formation du carbure, B celle de son dérivé, 22 celle de HCl, on a la relation suivante, qui détermine la chaleur dégagée Q,

$$A + Q = B + 22m.$$

Au lieu d'envisager la réaction complète, on peut se borner à envisager la substitution de Cl à H, de façon à écarter la formation de HCl,

$$C^n H^{2p} + m Cl = C^n H^{2p-m} Cl^m + m H;$$

dès lors on a

$$A + Q_1 = B,$$

c'est-à-dire

$$Q_1 = Q - 22m.$$

Nous donnerons seulement, dans le Tableau, les valeurs de Q, qui répondent à une réaction réelle; les valeurs de Q_1 s'en déduiront immédiatement par la formule précédente.

	Cl substitué à H. — Composé			Cl² substitué à H². — Composé			Cl³ substitué à H³. — Composé		
	gazeux.	liquide.	solide.	gazeux.	liquide.	solide.	gazeux.	liquide.	solide.
Formène......	+32,1	+37,0	»	+56,5 ou +28,2×2	+81,8 ou +40,9×2	»	+93,7 ou +31,2×3	+101,0 ou +33,4×3	»
Éthane.......	+37,8	+44,2	»	+55,1 ou +27,6×2	+61,5 ou +30,7×2	»	»	»	»
Éthylène......	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Triméthylène..	»	»	»	»	+65,4 ou +32,7×2	»	»	»	»
Benzine gaz....	»	»	»	»	»	+93,7 ou +48,4×2	»	»	»
» liq....	»	»	»	»	»	+89,7 ou +44,8×2	»	»	»
» sol....	»	»	»	»	»	+87,3 ou +43,6×2	»	»	»

	Cl^4 substitué à H^4. — Composé gazeux.	Cl^4 substitué à H^4. — Composé liquide.	Cl^4 substitué à H^4. — Composé solide.	Cl^6 substitué à H^6. — Composé gazeux.	Cl^6 substitué à H^6. — Composé liquide.	Cl^6 substitué à H^6. — Composé solide.
Formène	+137,6 ou +34,2 × 4	+144,8 ou +36,2 × 4	»	»	»	»
Éthane	»	»	»	»	»	+216,6 ou +36,1 × 6
Éthylène	»	+148,1 ou +37,0 × 4	»	»	»	»
Triméthylène	»	»	»	»	»	»
Benzine gaz	»	»	»	»	»	+228,9 ou +38,1 × 6
» liq	»	»	»	»	»	»
» sol	»	»	»	»	»	+219,4 ou +36,6 × 6

On voit que :

1° La chaleur dégagée par la réaction du chlore, Cl^2 ou nCl^2, sur les carbures d'hydrogène est très considérable et surpasse dans tous les cas la chaleur de formation directe, par les éléments, de l'acide chlorhydrique éliminé, HCl ou nHCl ;

2° La chaleur dégagée par la réaction d'une molécule de chlore, Cl^2, est, au contraire, inférieure à celle des deux équivalents d'acide chlorhydrique, qu'on pourrait concevoir *a priori* comme résultant de l'union de Cl^2 avec H^2 libre, dans tous les exemples de composés gazeux relatifs aux carbures de la série grasse : ce qui signifie que les éléments chlorhydriques, qui existent en puissance dans les carbures substitués (suffisamment riches en hydrogène), sont éliminables du système avec dégagement de chaleur; et cela, même sans l'intervention d'une énergie auxiliaire, telle que la réaction d'un alcali.

3° Pour la benzine bichlorée (ortho) solide, au contraire, la chaleur dégagée par la réaction de $2Cl^2$ surpasse même la chaleur de formation de 4HCl. Cependant la différence serait sensiblement compensée, si l'on réduisait à l'état gazeux le composé. En tous cas, la substitution dans la benzine dégage ici une quantité de chaleur fort supérieure à la même réaction opérée dans le formène, ou dans l'éthane : circonstance qui correspond avec la difficulté bien plus marquée que l'on éprouve à extraire le chlore par les réactifs de la benzine bichlorée, du moins en opérant à basse température.

4° Si l'on envisage les substitutions successives, on remarquera que les termes successifs de la série forménique, pris dans l'état gazeux, fournissent des quantités de chaleur qui oscillent entre $+28^{Cal}$ et $+34^{Cal}$, par équivalent de chlore substitué; le second terme étant inférieur au premier. Avec l'éthane, l'écart va de +37 à $+28^{Cal}$, le deuxième terme étant inférieur au premier.

La substitution extrême donne des nombres voisins, compris de $+36^{Cal}$ à $+38^{Cal}$, dans les quatre carbures où elle a été réalisée. Ces nombres sont d'ailleurs un peu trop forts, parce qu'ils comprennent les chaleurs de liquéfaction et de solidification des produits.

Observons enfin que la combinaison de l'éthylène perchloré avec le chlore

C^2Cl^4 liq. + Cl^2 = C^2Cl^6 sol., dégage .... $+62^{Cal},5$

valeur sensiblement plus forte que la combinaison de l'éthylène

et du chlore

$$C^2H^4 \text{ gaz} + Cl^2 = C^2H^4Cl^2 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +51^{Cal}$$

A la vérité il faudrait tenir compte des différences d'état entre C^2H^4 et C^2Cl^4, ainsi qu'entre les deux chlorures ; mais ceci ne suffirait pas à combler la différence.

3. *Substitution de l'hydrogène par le brome et par l'iode.*

$$C^nH^{2p} + m Br^2 \text{ gaz} = C^nH^{2p-m}Br^m + m HBr \text{ gaz}.$$

	Br gaz substitué à H.		Br² gaz à H².	
	Comp. gazeux.	liquide.	Comp. gazeux.	liquide.
Formène ...	+10,8	»	»	»
Éthane	+10,6	+17,3	+15,2	+23,4
Propane	»	»	»	+21,3 (propyl.)
	»	»	»	+28,9 (triméth.)

$$C^nH^{2p} + m I^2 \text{ gaz} = C^nH^{2p-m}I^m + m HI \text{ gaz}.$$

	I gaz substitué à H.	
	Comp. gazeux.	liquide.
Formène	—2,6	+ 3,9
Éthane	+3,9	+10,5

Les mesures sont malheureusement peu nombreuses dans cet ordre de substitutions. Disons cependant que :

1° Les deux éthers bromhydriques homologues fournissent à peu près le même nombre, à l'état gazeux.

L'écart est au contraire sensible entre les éthers chlorhydriques; car il s'élève à 5,7. On observe à peu près la même différence entre les éthers iodhydriques (6,5). Cet écart correspond d'ailleurs à celui des chaleurs de vaporisation.

2° La substitution de Br^2 à H^2 dégage aussi des quantités de chaleurs voisines pour l'éthane et le propane. Les bromures de propylène et de triméthylène fournissent ici des valeurs très voisines, parce que l'isomérie dynamique du triméthylène s'efface lors des combinaisons de ce carbure.

3° La substitution de Br^2 (tout gaz) dégage seulement $+18^{Cal},2$: au lieu de +10,6 obtenues pour Br, la deuxième substitution produisant moins d'effet que la première, comme il arrive le plus souvent.

Les corps plus bromurés n'ont pas été étudiés, aucune bonne

méthode n'étant connue pour en mesurer la chaleur de formation. Il en est ainsi, à cause de l'impossibilité de ramener tout le brome à un état final bien défini dans les combustions, une portion demeurant à l'état d'acide bromhydrique et une portion de brome libre, en partie gazeux, en partie dissous. Je n'ai pas réussi, jusqu'à présent, à triompher complètement de ces difficultés.

Les mesures relatives aux corps polyiodurés sont plus faciles, tout l'iode devenant libre dans les combustions; mais les corrections dues à l'emploi d'un combustible auxiliaire dans leur combustion sont si fortes, que je n'ai pas osé entreprendre cette étude.

4° Si nous examinons la chaleur dégagée par la substitution réciproque entre les éléments halogènes Cl, Br, I, pris à l'état gazeux, dans les composés gazeux, nous avons les deux équations

$$BH^{2p-1}I + Br = RH^{2p-1}Br + I,$$
$$RH^{2p-1}Br + Cl = RH^{2p-1}Cl + Br.$$

Voici les chiffres résultant des données connues :

Formène : Cl subst. à Br..........	+11,6	Br subst. à I.	+ 1,5	Cl à I.	+13,0
Éthane : Cl subst. à Br...........	+ 7,5	Br subst. à I.	+ 7,6	Cl à I.	+15,1
Cl^2 subst. à Br^2...........	+20,5				
Éthers de l'amylène : Cl subst. à Br.	+10,6	Br subst. à I.	+11,6		

On voit que la substitution de Cl à Br gaz dégage un nombre de Calories voisin de +10; lequel double, pour Cl^2 substitué à Br^2.

La substitution de Cl à I gaz dégage des quantités voisines de $+13^{Cal}$ à $+23^{Cal}$. L'écart existe surtout pour la substitution du brome à l'iode, comme dans le cas des métaux.

Si nous comparons ces valeurs avec celles relatives aux hydracides, nous trouvons que la substitution de Cl à Br gaz, dans H Br gazeux, dégage pareillement un nombre voisin de +10; tandis que la substitution de Br à I gaz, dans HI gaz, produit : $+12^{Cal}$.

4. *Substitution de l'hydrogène par les métaux.* — Cette substitution comprend la formation des radicaux métalliques composés. Trois combinaisons de cet ordre seulement ont été étudiées :

1° Le zinc éthyle............. $(C^2H^5)^2Zn$

examiné par M. Güntz,

$$2C^2H^6 + Zn = (C^2H^5)^2Zn + H^2.$$

Cette équation répond à

$$-43^{Cal},8 \quad \text{ou} \quad -21,9\times 2;$$

elle ne peut avoir lieu directement, mais seulement à l'aide de réactions indirectes, fournissant des quantités de chaleur, c'est-à-dire d'énergie, auxiliaires.

2° *Acétylures.* — Étudiés par M. de Forcrand :

C^2H^2 gaz. + Na^2 sol. = C^2Na^2 sol. + H^2........	$+50^{Cal},8$	ou $+25,4\times 2$
C^2H^2 + Ca sol. = C^2Ca sol. + H^2........	$+48^{Cal},4$	ou $+24,2\times 2$

Au contraire du zinc éthyle, la formation de ces composés a lieu directement et avec un vif dégagement de chaleur, ainsi que je l'ai constaté pour le potassium. Pour en avoir une idée plus complète, il suffit de la comparer avec les réactions suivantes :

$H^2O + Na^2 = Na^2O + H^2$.................	+ 42,8
$H^2S + Na^2 = Na^2S + H^2$..................	+ 84,5
$2HCy + Na^2 = 2Na^2Cy + H^2$.................	+106,2

Ce rapprochement est d'ailleurs conforme à la production des acétylures métalliques par précipitation, à la façon des sulfures métalliques : ceux-ci au moyen de l'hydrogène sulfuré, ceux-là au moyen de l'acétylène.

5. *Substitution de l'hydrogène par l'oxygène.* — Cette substitution engendre les aldéhydes et les acides. Donnons seulement les exemples suivants, la question devant être étudiée en détail dans les Chapitres suivants :

	Tous corps gazeux.	Composés liquides.
$CH^4 + O^3 = CH^2O^2 + H^2O$...	+129,5 (¹) »	+151,6
$C^2H^6 + O^2 = C^2H^4O + H^2O$...	+ 85,9 ou +42,9×2	+102,8 ou +51,4×2
$C^2H^6 + O^2 = C^2H^6O^2 + H^2O$...	+142,0 ou +47,3×2	+162,9 ou +54,3×3

6. *Substitutions de composés binaires :*

Hydrogène, H^2, *remplacé par les éléments de l'eau,* H^2O.

Cette substitution engendre les alcools, qui seront étudiés ailleurs. Donnons seulement quelques exemples pour H^2 remplacé par H^2O; ce qui répond à l'addition brute de O avec le carbure, ou bien, symboliquement, à la substitution de H par HO. Voici l'accroissement observé dans les chaleurs de formation :

(¹) Gaz formique normal.

			Produits gazeux.	Produits liquides.
CH^4	changé en	CH^4O	+25,0	+ 43,5
C^2H^6	»	C^2H^6O	+36,5	+ 46,6
»	»	$C^2H^6O^2$	»	+ 89,0 ou +45,5 × 2
C^3H^8	»	C^3H^8O(normal)	+38,1	+ 48,1
»	»	$C^3H^8O^2$(normal)	»	+ 92,2 ou +48,6 × 2
»	»	$C^3H^8O^3$	»	+131,2 ou +43,7 × 3

Hydrogène, H^2*, remplacé par les hydracides :* ce qui revient à H substitué par les éléments halogènes, Cl, Br, I.

Les résultats ont été donnés plus haut (p. 518 et suiv.). Ils se rapportent d'ailleurs à la formation des éthers, sur laquelle on reviendra.

Hydrogène, H^2*, remplacé par* AzH^3, ce qui revient à H substitué symboliquement par AzH^2.

Cette réaction revient à la formation des alcalis par les alcools, sur laquelle on reviendra.

Bornons-nous ici à en signaler quelques exemples, tous portant sur des corps gazeux :

$CH^4 + AzH^3 = CH^5Az + H^2$ .... —20,2

$C^2H^6 + AzH^3 = C^2H^7Az + H^2$ .... —15,1

$C^6H^6 + AzH^3 = C^6H^7Az + H^2$ .... —20,7

Les valeurs sont voisines et presque les mêmes, en particulier pour la méthylamine et l'aniline (phénylamine).

7. *Dérivés acides substitués des carbures d'hydrogène : dérivés nitriques.* — Nous ne parlerons ici que des dérivés nitrés ou nitriques, les seuls pour lesquels on possède des données thermiques.

Ils se forment en vertu de l'équation

$$C^nH^{2m} + AzO^3H = C^nH^{2m-1}AzO^2 + H^2O.$$

Appelons A la chaleur de formation, par les éléments, du carbure d'hydrogène; B, celle de l'acide azotique (laquelle varie suivant son état physique); C, celle du dérivé nitré par les éléments; D, celle de l'eau, H^2O.

La quantité $A + B - (C + D)$ représente la chaleur dégagée dans la réaction; chaleur que j'ai mesurée directement, dans le cas de la nitrobenzine et ses analogues. C'est cette quantité qui est inscrite dans le Tableau ci-après.

	Tous corps gazeux.	Acide et composé liquides. Carbure gazeux		Tous corps liquides.		Tous corps solides.
		Eau gazeuse.	Eau liquide.			
Nitrométhane : CH^3AzO^2	+26,6	+26,4	+37,3	»	»	»
Nitréthane : $C^2H^5AzO^2$	+22,3	+22,0	+32,9	»	»	»
Benzine nitrée : $C^6H^5AzO^2$	+33,0 env.	+32,9	+43,8	+36,6	»	+37,8
Toluène nitré : $C^7H^7AzO^2$	»	»	»	+38,0	»	»
Naphtaline nitrée : $C^{10}H^7AzO^2$	»	»	»	+36,8	+36,5 (1)	+37,2
Benzine chloronitr. (2) : $C^6H^4ClAzO^2$	»	»	»	+36,4	»	»
Benzine binitrée ortho : $C^6H^4Az^2O^4$	»	»	»	»	+56,0 (1)	+59,7 ou +29,8×2
» » méta : »	»	»	»	»	+62,5 (1)	+66,2 ou +33,1×1
» » para : »	»	»	»	»	+64,1 (1)	+67,8 ou +33,9×2
» trinitrée symétrique (1.2.3) $C^6H^3(AzO^2)^3$	»	»	»	»	+88,6	+90,7 ou +30,2×3
Benzine trinitrée symétrique (1.2.3) $C^6H^3(AzO^2)^3$	»	»	»	»	+73,9	+76,2 ou +25,4×3

(1) Acide et eau liquides, carbure et dérivés solides.
(2) Mélange d'isomères.

D'après ce Tableau :

1° Les dérivés de la série grasse et ceux de la série benzénique dégagent une quantité de chaleur différente dans leur formation, la dernière répondant à un dégagement de chaleur supérieur de 6^{Cal} à 10^{Cal}. On a signalé plus haut une relation similaire entre les dérivés chlorés des deux séries. A cet écart correspond une constitution différente et une réserve d'énergie plus grande dans les dérivés nitrés de la série grasse, lesquels sont, comme on sait, aptes à s'unir avec les bases, à la façon des acides véritables.

2° Les homologues nitrés dans la série grasse offrent une différence de 4^{Cal}. Dans la série aromatique, l'écart est de $1^{Cal},4$ seulement. Cette série fournit d'ailleurs des valeurs voisines pour la formation de tous les dérivés mononitrés mesurés (benzine, benzine chloronitrée, toluène, naphtaline).

3° Les dérivés binitrés et trinitrés de la benzine ont donné des valeurs décroissantes, selon la relation ordinaire des composés formés en proportions multiples.

4° Les isomères benzéniques binitrés ont des chaleurs de nitrification inégales : le composé ortho répondant au minimum et les composés méta et para ayant des valeurs voisines l'une de l'autre. Parmi les composés trinitrés, le composé symétrique répondrait à une chaleur de nitrification plus considérable.

Ces premières indications exigeraient des déterminations nouvelles et plus nombreuses, avant d'être généralisées.

CHAPITRE II.

ALCOOLS.

Les alcools sont des composés ternaires, oxygénés, caractérisés par leur aptitude à s'unir directement aux acides, en produisant des éthers. Au point de vue synthétique, les alcools peuvent être formés au moyen des alcools et des éléments de l'eau : soit par combinaison intégrale, ce qui arrive avec les carbures éthyléniques; soit par substitution de l'eau, H^2O, à l'hydrogène, H^2, ou bien de l'hydroxyle, HO, à l'hydrogène, H : ce qui revient au même. Nous aurons donc à définir d'abord la formation des alcools par substitution, au moyen des valeurs thermochimiques correspondantes; cela, s'il est possible, pour les diverses familles d'alcools primaires, secondaires et tertiaires, et pour les diverses classes d'alcools monovalents et polyvalents. Les phénols, groupe analogue aux alcools, donnent lieu à des définitions parallèles.

Quant à la synthèse des alcools par hydratation, c'est-à-dire par combinaison des éléments de l'eau (ou des hydracides) avec les carbures incomplets, tels que l'éthylène, elle a déjà été examinée dans le Chapitre relatif aux carbures d'hydrogène (p. 510).

Nous envisagerons également l'homologie et l'isomérie parmi les alcools et les phénols, de constitution semblable ou différente, et nous comparerons brièvement l'isomérie des corps à fonction différente : alcools, éthers, aldéhydes, acides.

Un autre paragraphe sera consacré aux dérivés caractéristiques des alcools, c'est-à-dire aux éthers obtenus au moyen des acides et des alcools, ainsi qu'aux conditions thermiques de leur formation.

Les dérivés obtenus par l'union des alcools avec les bases, c'est-à-dire comparables aux sels, ont été étudiés spécialement dans d'autres Chapitres (ce Volume, p. 353, 405, 421 et Tableaux)

§ 1. — Synthèse des alcools par substitution.

Un carbure d'hydrogène étant donné, on le change en alcool en remplaçant soit H^2 par H^2O, soit H par HO, ce qui est exactement la même chose; si ce n'est que la première réaction porte sur des corps réels, la seconde sur un résidu ou radical fictif, l'hydroxyle

$$\left\{\begin{array}{ll}[1] & CH^2(H^2) + H^2O = CH^2(H^2O) + H^2,\\ [2] & CH^3(H) + HO = CH^3(HO) + H.\end{array}\right.$$

Au point de vue thermochimique, la première réaction seule est complètement définie. En effet, A étant la chaleur de formation du carbure, B celle de l'eau, C celle de l'alcool, la chaleur mise en jeu

$$X = C - (A + B).$$

Elle est toujours négative. Nous la prendrons parfois en signe contraire, pour la commodité des raisonnements. Ces quantités A, B, C ne fournissent de données vraiment comparables que si tous les corps réagissants et produits sont pris sous le même état physique : l'état gazeux nécessairement, attendu que les chaleurs de fusion et de solidification de l'hydrogène sont inconnues. Mais on peut aussi, à titre de comparaison relative, se borner à envisager un seul corps comme gazeux dans le premier membre de l'équation [1] : soit le carbure d'hydrogène, soit l'eau, lequel corps correspondra au gaz hydrogène du second membre; tandis que l'autre corps écrit dans le premier membre de l'équation sera pris comme solide, ou comme liquide, parallèlement avec l'état solide ou liquide de l'alcool, exprimé dans le second membre.

Cependant il est souvent utile de discuter la substitution symbolique de l'hydroxyle à l'hydrogène. Ce radical fictif ne répondant à aucune valeur thermique définie [1], nous envisagerons seulement la différence C — A entre les chaleurs de formation de l'alcool et du carbure d'hydrogène. Cette quantité C — A offre d'ailleurs une signification réelle, quoique distincte de celle qui exprimerait une substitution; car elle représente, en fait, la chaleur dégagée par la

---

[1] A moins de le remplacer par une demi-molécule d'eau oxygénée : en fait, $\frac{1}{2}(H^2 + O^2)$ dégage $+23^{Cal},7$ à l'état dissous. Mais l'hydroxyle n'est pas la même chose que l'eau oxygénée.

fixation d'un atome d'oxygène sur le carbure

$$CH^4 + O = CH^4O.$$

On a d'ailleurs : C — A = B + X. En d'autres termes,

$$-X + C - A = B;$$

B représentant ici la chaleur de formation de l'eau.

1. *Alcools monovalents proprement dits; série forménique.* — Les Tableaux suivants sont calculés aux deux points de vue qui répondent aux équations [1] et [2] :

[1] répondant à une réaction réalisable, au moins en principe;

[2] à une substitution symbolique, ou bien à une addition d'oxygène avec formation d'alcool.

Carbures saturés gazeux. Alcools primaires monovalents.

		— X [1]. Substitution de H^2O.		C — A [2]. Substitution de HO, ou fixation de O.	
Carbure.	Alcool.	Tous gazeux.	Alcool et eau liquides.	Tous gazeux.	Alcool liquide.
CH^4.........	$C\,H^4\,O$	+23,7	+26,1	+34,4	+42,8
C^2H^6.........	$C^2H^6\,O$	+21,6	+22,4	+36,5	+46,6
C^3H^8.........	$C^3H^8\,O$	+20,0	+20,9	+38,1	+48,1
C^4H^{10}........	$C^4H^{10}O$	»	+18,5	»	+50,5
C^5H^{12}........	$C^5H^{12}O$	+19,7	+19,9	+38,4	+49,1

1° La substitution de H^2O à H^2, [1], — soit que l'on envisage tous les corps comme gazeux, ou bien l'alcool et l'eau seuls comme liquides, — absorbe à peu près la même quantité de chaleur. Ce résultat est la conséquence de la relation observée, d'après laquelle les chaleurs de vaporisation des cinq alcools envisagés sont à peu près les mêmes que celle de l'eau, dont leurs points d'ébullition sont d'ailleurs voisins (ce Volume, p. 24).

De même pour la substitution de HO à H, exprimée par l'équation [2], l'écart entre les deux nombres calculés pour les deux états gazeux et liquide demeure voisin de 10^{Cal}, c'est-à-dire voisin de la chaleur de vaporisation des alcools envisagés.

2° La substitution de H^2O à H^2, d'après l'équation [1], absorbe en moyenne : $21^{Cal},2$. Il semble cependant que l'on observe une progression lentement décroissante (en valeur absolue), à mesure

que le poids moléculaire du carbure C^nH^{2n+2} devient plus considérable : soit à peu près

$$-X = +24^{Cal},7 - 1,0n,$$

pour l'état gazeux; $+27,65 - 1,55n$, pour l'état liquide.

3° Au contraire, la substitution de HO à H, évaluée d'après l'équation [2], fournit des valeurs croissantes de $+34^{Cal},5$ à $+38^{Cal},4$ dans l'état gazeux : soit

$$+33^{Cal},4 + 1,0n.$$

Elles croissent de $+42,8$ à $+49,1$, dans l'état liquide : soit $+41,35 + 1,55n$.

Cette relation inverse, dans la marche des quantités exprimant la substitution de H^2O et la substitution de HO, résulte de ce que la seconde substitution se calcule, ainsi qu'il a été dit, en retranchant la valeur de la première d'une quantité constante, à savoir la chaleur de formation de l'eau : soit $+58^{Cal},1$ sous forme gazeuse; $+69^{Cal},0$ sous forme liquide.

4° On peut tirer de ces chiffres une conclusion de quelque intérêt. En effet, nous avons dit que la substitution qui change un carbure en alcool a l'addition d'un atome d'oxygène au carbure pour résultat définitif; c'est-à-dire qu'elle est comparable, en tant que réaction, à la formation de l'eau au moyen de l'hydrogène. On a donc, pour un même état des produits :

$CH^4 + O = CH^4O$ dégage...	$53,3 - 18,9 =$	$+34,4$ (gaz);		$+42,8$ liq.
$H^2 + O = H^2O$ » ...	»	$+58,1$	»	$+69,0$ liq.

La substitution ainsi envisagée devient une synthèse.

5° Or, on remarquera que la chaleur dégagée dans la formation de l'alcool méthylique est inférieure de

$$+58,1 - 34,4 = +23^{Cal},7, \text{ en valeur absolue,}$$

à la chaleur de formation de l'eau, pour l'état gazeux. Elle lui est également inférieure de $69,0 - 42,8 = +26^{Cal},2$ pour l'état liquide. Cet écart est attribuable en partie à ce que l'hydrogène, en s'unissant au carbure, a déjà perdu une partie de l'énergie répondant à son union avec l'oxygène; le surplus restant disponible pour la formation ultérieure et définitive d'une molécule d'eau, H^2O, aux dépens de l'alcool méthylique. Cette hypothèse, si elle n'est pas tout à fait exacte, traduit du moins le sens des phénomènes.

6° Observons que l'énergie disponible, ainsi évaluée, va en di-

minuant, à mesure qu'on s'élève dans la série des alcools normaux homologues. En effet,

$C^2H^6 + O = C^2H^6O$ (gaz)..... +36,5; (liq.).......... +46,6,
$C^5H^{12} + O = C^5H^{12}O$ (gaz)..... +38,4; (liq.).......... +49,1.

Par suite, l'énergie restée disponible après la formation de l'alcool éthylique gazeux, calculée par la même hypothèse que plus haut, d'après la chaleur de formation de l'eau gazeuse, se trouverait réduite à $+21^{Cal},6$. Après la formation de l'alcool liquide, on aurait $+22^{Cal},4$.

Dans la formation de l'alcool amylique gazeux, on aurait: +19,7; l'alcool et l'eau étant supposés liquides, ce chiffre devient : +19,0.

2. *Autres séries. Alcools monovalents.* — Venons à la formation par substitution des alcools des autres séries de carbures. Voici les seuls exemples connus :

Carbure.	Alcool.	— X [1] Substitution de H^2O. Alcool. et eau liq.	C — A [2]. Substitution de HO ou fixation de O. Alcool liq.
C^3H^6 (propylène gaz)..	C^3H^6O (alc. allylique)...	+12,4	+56,6
C^7H^8 (toluène gaz)....	C^7H^8O (alc. benzylique).	+22,8	+46,2

Ces données sont trop peu nombreuses pour que l'on puisse faire autre chose que signaler les problèmes qui résultent de leur comparaison entre elles et avec les alcools forméniques.

Cependant on remarquera que les valeurs de X et de C — A sont à peu près les mêmes pour l'alcool benzylique que pour l'alcool méthylique et surtout pour l'alcool éthylique : ce qui est conforme aux analogies, lesquelles tendent à rapprocher l'éthane : $CH^3 — CH^3$, du toluène : $C^6H^5 — CH^3$.

Le propylène, carbure incomplet du premier ordre, donne, au contraire, une valeur inférieure de 10^{Cal} pour X à la valeur observée avec l'éthane; de $8^{Cal},5$, pour le propane; C — A étant par conséquent supérieur ici de cette quantité aux carbures forméniques. On reviendra tout à l'heure sur ces relations.

3. *Alcools secondaires et tertiaires.* — La formation de ces alcools par substitution ne peut être examinée à fond, faute de données

thermiques. On observera seulement que les carbures saturés isomères ont sensiblement la même chaleur de formation et que cette similitude se retrouve dans les alcools secondaires et tertiaires qui en dérivent, lorsqu'on les compare aux alcools primaires. Ainsi, par exemple,

		Cal	
Alcool propylique normal	$C^3 + H^8 + O = C^3H^8O$ liq....	+78,6	
Alcool isopropylique (secondaire).	D'après la combustion........	+80,6	Moy. +78,5
	D'après la transformation de C^3H^6 par voie humide......	+76,5	
Alcool isobutylique (primaire)....	$C^4 + H^{10} + O = C^4H^{10}O$ liq..	+85,5	
Triméthylcarbinol (tertiaire).....	$C^4H^{10}O$ sol. : +89,4; liq....	89,4 — S [1]	

Il y a ici presque identité de chaleur de formation entre les alcools primaires, secondaires et tertiaires, isomériques. Par conséquent, la formation de ces alcools primaires, secondaires et tertiaires, depuis les mêmes carbures fondamentaux, tels que C^3H^8 ou C^4H^{10}, dégage des quantités de chaleur presque identiques.

Cependant on a trouvé, d'autre part, d'après les chaleurs de combustion,

Alcool amylique (ferment, primaire) $C^5 + H^{12} + O = C^5H^{12}O$ gaz : +80,9; liq .... +91,6
Diméthyléthylcarbinol (tertiaire) gaz : +87,5 liq .... +97,0

Mais ce dernier était-il pur, ou bien y a-t-il là l'indice d'une différence, tenant à la constitution spéciale du dernier alcool? Il faudrait des déterminations analogues plus nombreuses pour vider la question.

Disons encore que l'alcool caprylique (secondaire) $C^8H^{18}O$:

$C^8 + H^{18} + O = C^8H^{18}O$ liq.................. +113,3

possède une chaleur de formation qui répond à peu près à celle de l'alcool octylique primaire; soit, d'après le calcul :

$$55,1 + 7,3 \times 8 = +113^{Cal},5.$$

La chaleur de formation des deux alcools depuis un même carbure, tel que l'octane, C^8H^{18}, serait donc encore ici la même, ou à peu près.

4. *Alcools des séries non saturées.* — On a signalé plus haut

[1] La chaleur de solidification S étant voisine de 3^{Cal} ou 4^{Cal}.

l'alcool allylique, primaire, lequel va être rappelé. Les autres, pour lesquels on connaît la chaleur de formation, sont des alcools tertiaires. Le calcul indique, en supposant que le propylène, l'amylène ordinaire et le diamylène correspondant soient les vrais générateurs des alcools qui suivent :

C^3H^6 gaz + O = C^3H^6O alcool allylique liq .... +56,6

C^5H^{10} (amylène) liq. + O
 = $C^5H^{10}O$ (éthylvinylcarbinol, tertiaire) liq .... +51,2
C^5H^{10} (amylène) gaz + O
 = $C^5H^{10}O$ (éthylvinylcarbinol, tertiaire) liq .... +56,0

$C^{10}H^{20}$ (diamylène) liq. + O
 = $C^{10}H^{20}O$ (allyldipropylcarbinol, tertiaire) liq .... +46,3
$C^{10}H^{20}$ (diamylène) gaz + O
 = $C^{10}H^{20}O$ (allyldipropylcarbinol, tertiaire) liq .... +53,2

Dans ce Tableau les nombres C — A, calculés depuis le carbure gazeux, sont +56,6; +56,0; —53,2.

L'alcool $C^6H^{12}O$ (allyldiméthylcarbinol), dont la chaleur de formation diffère de $2^{Cal},5$ seulement de celle de l'alcool $C^5H^{10}O$, fournirait aussi une chaleur de formation voisine de 53^{Cal}, depuis le carbure C^6H^{12}; la chaleur de formation de ce dernier par les éléments étant calculée par analogie. Mais elle n'a pas été mesurée directement.

1° D'après ces valeurs, les chaleurs de production de ces alcools à molécule incomplète, c'est-à-dire non saturée, en les supposant formés par addition d'oxygène aux carbures générateurs (substitution hydroxylée), ces chaleurs, dis-je, présentent des valeurs voisines entre elles.

2° En outre, ces valeurs sont supérieures de 7^{Cal} à 8^{Cal} à celles des alcools dérivés des carbures saturés. En effet, l'alcool $C^5H^{12}O$ liquide, engendré par une addition d'oxygène au carbure C^5H^{12} gazeux, dégagerait $+49^{Cal},1$; tandis que l'alcool $C^5H^{10}O$ liquide, engendré semblablement par une addition d'oxygène au carbure C^5H^{10} gazeux, dégage + 56,0. Un excès semblable existe pour l'alcool allylique, comparé à l'alcool propylique.

3° Il semble donc que la molécule d'un carbure non saturé perde une dose d'énergie un peu plus grande que celle d'un carbure saturé, renfermant le même nombre d'atomes de carbone, lorsque ces deux carbures forment des alcools par addition d'oxygène. Cependant on sait qu'une telle molécule alcoolique offre encore,

au même titre que le carbure, les caractères d'un composé incomplet.

4° Relevons enfin les valeurs suivantes, qui se rapportent à des séries bien condensées et plus complexes :

$C^{13}H^{12}$ (diphénylméthane) sol. + O = $C^{13}H^{12}O$ sol. (tertiaire)..... +39,7
$C^{19}H^{16}$ (triphénylméthane) sol. + O = $C^{19}H^{16}O$ sol. (tertiaire).... +38,6

Ces deux valeurs, qui concernent des alcools tertiaires de la série benzénique, sont presque égales entre elles; mais elles sont notablement plus faibles que celles des alcools précédents. Observons toutefois qu'elles se rapprocheraient de la valeur $+50^{Cal}$ (ou plutôt $+50^{Cal} - S$) qui en est plus voisine, si l'on pouvait tenir compte des chaleurs de vaporisation et de fusion des carbures d'hydrogène : ce qui serait nécessaire pour rendre les chiffres mieux comparables.

Cependant, pour tirer des chiffres ainsi observés des déductions plus étroites, il serait indispensable de posséder des données thermiques beaucoup plus multipliées.

5. *Alcools dérivés des carbures cycliques.* — En effet, on rencontre dans cet ordre d'études des écarts bien plus grands entre les chaleurs de formation des alcools isomères, quand on compare des alcools de constitution décidément différente, tels que ceux que je vais citer.

Ainsi la chaleur de formation du menthol (alcool secondaire) est égale à

$C^{20} + H^{20} + O = C^{10}H^{20}O$ sol... $+123^{Cal},0$; liq.. .... $+120^{Cal},1$;

c'est-à-dire qu'elle surpasse de 37^{Cal} celle de son isomère, l'allylpropylcarbinol ($+83^{Cal},1$ liq.).

Mais le menthol se rattache à une série cyclique, dont la liaison caractéristique accroît la chaleur de formation du carbure générateur et, par conséquent, celle de l'alcool qui en dérive; attendu qu'elle équivaut à une sorte de condensation, ou contraction interne, accomplie avec perte d'énergie, de même que la combinaison proprement dite [1]. La différence entre l'hexaméthylène normal et l'hexaméthylène cyclique, notamment, a été évaluée à $+34^{Cal}$: ce qui se rapproche fort des 37^{Cal} indiquées plus haut.

Nous aurions au contraire des résultats plus rapprochés de ceux

(1) Ce Volume, p. 273 et 504.

de la série forménique, en calculant la formation de l'alcool campholique à partir du menthène, c'est-à-dire d'un carbure cyclique correspondant à cet alcool, quoique d'une structure un peu différente :

$$C^{10}H^{18} \text{(liquide)} + O = C^{10}H^{18}O \text{(solide, inactif)} \ldots\ldots\ldots \quad +47^{Cal},0$$

Le chiffre 47,0 devrait être diminué de 3^{Cal} ou 4^{Cal}, pour rétablir la similitude des états physiques, en tenant compte de la chaleur de solidification de l'alcool. Mais si l'on rapportait la réaction au carbure gazeux, afin de la rendre comparable à celle des Tableaux précédents, ce chiffre deviendrait au contraire un peu supérieur à $+50^{Cal}$: ce qui le rapprocherait de la valeur relative aux alcools normaux. En tous cas, il demeure voisin de la chaleur de formation d'un alcool $C^{10}H^{20}O$ qui dériverait du diamylène, et qui renfermerait le même nombre d'atomes de carbone. Il l'est également de la chaleur qui répondrait à la production du menthol, $C^{10}H^{20}O$, en le supposant dérivé de l'hydrure de terpilène, $C^{10}H^{20}$, autre carbure cyclique.

6. *Phénols monovalents.* — Il importe d'examiner à part la formation des phénols, classe spéciale d'alcools, engendrés aussi au moyen des carbures benzéniques par substitution, en vertu de formules similaires à celle des alcools proprement dits.

Malheureusement, la comparabilité des états physiques est ici plus difficile à réaliser rigoureusement; faute de données complètes, relatives aux chaleurs de vaporisation et de fusion de la plupart des carbures et des phénols que nous allons passer en revue. C'est pourquoi je présenterai plusieurs modes de calculs différents, disposés de façon à rétablir la similitude d'états physiques entre les différents groupes de corps correspondants.

A cet égard, j'observerai d'abord que, la chaleur de vaporisation des phénols étant inconnue, l'état de l'hydrogène seul peut être pris comme corrélatif de l'état physique du carbure gazeux, dans l'équation [1]; toutes les fois du moins que la chaleur de formation du carbure est connue pour l'état gazeux. L'eau alors sera envisagée, dans nos calculs, comme liquide ou solide, selon que le phénol sera lui-même liquide ou solide.

On peut aussi envisager le phénol et le carbure sous un même état physique, liquide ou solide, en compensant par l'état gazeux de l'eau celui de l'hydrogène gazeux.

Cela fait, en définitive, quatre modes distincts de comparaison, modes utiles à mettre tous les quatre en évidence pour le phénol ordinaire et la benzine; attendu qu'un seul de ces modes de comparaison, — tantôt l'un, tantôt l'autre, — demeure applicable à la plupart des autres phénols. Ces quatre modes d'ailleurs concernent seulement l'équation [1].

Quant à l'équation [2], où l'on n'envisage plus que deux corps, il n'existe que deux modes de comparaison, ceux pour lesquels le phénol et le carbure offrent un même état physique : la transformation comprend alors, dans tous les cas, la fixation d'un atome d'oxygène gazeux sur le carbure.

Voici le Tableau calculé d'après les valeurs observées :

Phénols monovalents. — X [1].

Carbure	Phénol	Substitution de H^2O. Phénol liq. eau gaz.	Phénol liq. eau liq.	Phénol sol. eau gaz.	Phénol sol. eau sol.	C—A [2]. Fixation de O. Phénol liq.	Phénol sol.
C^6H^6 gaz.	C^6H^6O	»	+23,2	»	+22,3	»	+48,1
C^6H^6 liq.	—	+19,5	»	(+17,2)	(+29,5)	+38,6	+40,9
C^6H^6 sol.	—	»	»	+19,5	»	»	+38,6
C^7H^8 gaz.	C^7H^8O sol. (ortho)...	»	»	»	+ 8,7	»	+61,7
—	— (méta)...	»	»	»	+ 9,9	»	+60,5
—	— (para)....	»	+10,8	»	+ 9,3	»	+61,1
C^7H^8 liq.	C^7H^8O sol. (ortho)...	»	»	(+ 4,1) (1)	(+16,4) (1)	»	+54,0
—	— (méta)...	»	»	(+ 5,3) (1)	(+17,6) (1)	»	+52,8
—	— (para)....	+ 7,6	»	(+ 4,7) (1)	(+16,0) (1)	+50,5	+53,4
C^8H^{10} gaz (ortho).	$C^8H^{10}O$ sol. (ortho)...	»	»	«	+13,2	»	+57,2
C^8H^{10} liq. (ortho).	$C^8H^{10}O$ sol. (ortho)...	»	»	(+ 9,3) (1)	(+21,6) (1)	»	+48,8
— (méta)	— (méta)...	»	»	(+ 11,3) (1)	(+23,6) (1)	»	+46,8
— (para)	— (para)....	»	»	(+ 9,8) (1)	(+22,1) (1)	»	+48,3
$C^{10}H^{14}$ (propyltol. normal) liq.	$C^{10}H^{14}O$ (thymol) sol...	»	»	(+ 1,8) (1)	(+12,9) (1)	»	+56,1

(1) Il faudrait diminuer ces chiffres de la chaleur de solidification inconnue du carbure, pour les rendre comparables.

En effet, les chiffres entre parenthèses ne répondent pas à des états correspondants, pour un corps du premier membre de l'équation génératrice [1], comparé à un corps du second membre. Cependant il a paru utile de les donner, parce que la formation de certains phénols ne peut être comparée à celle du phénol normal que pour les états qui sont exprimés par ces chiffres.

Examinons ce Tableau.

1° La fixation d'un atome d'oxygène sur les trois premiers carbures gazeux, avec production de phénols solides, dégage respectivement $+48^{Cal},1$; $+61,7$; $+57,2$. Il y a un écart notable, surtout pour le premier terme de la série, comme il arrive souvent. Ces nombres ne s'éloignent d'ailleurs pas beaucoup de ceux observés dans la transformation des carbures forméniques en alcools liquides : soit $+43,5$ à $+51,1$; chiffres auxquels il faudrait ajouter 3^{Cal} à 4^{Cal}, pour tenir compte de la chaleur de solidification des phénols. Cependant ils seraient, même alors, un peu plus faibles pour les alcools que pour les phénols.

2° C'est ce que l'on voit mieux, en comparant l'alcool benzylique aux phénols isomères. La formation de l'alcool benzylique (à l'état liquide), au moyen du toluène gazeux, dégage $+46^{Cal},2$, chiffre que la solidification de cet alcool porterait vers $+50^{Cal}$. Or cette valeur est fort inférieure aux $61^{Cal},7$ observées avec l'orthocrésol. *La formation des phénols par une réaction similaire, au moyen du même carbure d'hydrogène, dégage donc plus de chaleur que celle des alcools isomériques;* circonstance corrélative de leur caractère acide plus prononcé. Nous retrouverons tout à l'heure cette relation dans l'étude des phénols polyvalents.

3° En sens inverse, la substitution de l'hydrogène, H^2, aux éléments de l'eau, H^2O, dégage plus de chaleur pour la benzine que pour ses homologues supérieurs, pris sous le même état physique bien entendu. Mais on n'observe pas à cet égard de relation régulière entre le toluène, le xylène et le propyltoluène. Ce dernier carbure d'ailleurs n'est pas le véritable homologue des précédents.

4° Le toluène, c'est-à-dire un même carbure d'hydrogène, engendre les trois crésylols isomères, ortho, para, méta, avec des dégagements de chaleur fort voisins, et dont la différence ne s'écarte pas des erreurs d'expérience relatives aux chaleurs de combustion.

5° Pour les xylènes, on doit comparer chaque xylénol isomérique au carbure de même constitution : les écarts sont également minimes et incertains.

7. *Alcools polyvalents.* — Dans la formation des alcools polyvalents : 2, 3, 4, 5, 6 molécules d'hydrogène, H^2, d'un carbure se trouvent remplacées par 2, 3, 4, 5, 6 molécules d'eau, H^2O; ou, ce qui revient au même, 2, 3, 4, 5, 6 atomes d'hydrogène, H, par un

nombre égal d'équivalents d'hydroxyle HO. En fait, cette substitution revient à ajouter 2, 3, 4, 5, 6 atomes d'oxygène O à la formule d'un carbure.

Je me bornerai à faire le calcul de la chaleur dégagée par cette dernière addition : ce qui revient à évaluer seulement la quantité C — A de l'équation [2]. Je rappellerai d'ailleurs que la quantité — X, qui répond à l'équation réelle de la réaction [1], est complémentaire et s'obtient en retranchant la quantité C — A de la chaleur de formation de l'eau; celle-ci étant prise dans l'état gazeux, ou liquide, suivant le mode de comparaison adopté. J'ai signalé le rôle de cette quantité — X dans les pages qui précèdent (p. 530 et 532) : je n'y reviendrai pas, pour ne pas trop compliquer les déductions.

Voici les données connues, relativement aux alcools polyvalents, envisagés comme solides ou liquides. Ce sont les seuls états pour lesquels nous possédions des mesures; car on n'a mesuré la chaleur de vaporisation d'aucun d'eux. Nous rappellerons en tête de chaque groupe le chef de file monovalent, pour faciliter les comparaisons.

Tableau relatif aux alcools polyvalents dérivés des carbures saturés normaux.

	État liquide de l'alcool.	Etat solide.
C^2H^6 gaz + O gaz = C^2H^6O.	+ 46,6	»
$C^2H^6 + O^2 = C^2H^6O^2$......	+ 89,0 ou +44,5×2	»
C^3H^8 gaz + O gaz = C^3H^8O.	+ 48,1	»
$C^3H^8 + O^2 = C^3H^8O^2$......	+ 97,2 ou +48,6×2	»
$C^3H^8 + O^2 = C^3H^8O^2$ iso...	+ 92,2 ou +46,1×2	»
$C^3H^8 + O^3 = C^3H^8O^3$.. ...	+131,2 ou +43,7×3	+135,1 ou +44,8×3
C^4H^{10} gaz + O = $C^4H^{10}O$..	+49,5	»
$C^4H^{10} + O^4 = C^4H^{10}O^4$....	»	+184,7 ou +46,2×4
C^5H^{12} gaz(¹) + O = $C^5H^{12}O$.	+49,4	»
$C^5H^{12} + O^4$ = $C^5H^{12}O^4$ (pentérythrite).	»	+178,7 ou +44,7×4
$C^5H^{12} + O^5$ = $C^5H^{12}O^5$ (arabitol).....	»	+231,5 ou +46,3×5

(¹) On admet $C^5 + H^{12} = C^5H^{12}$ gaz : +42,5 environ.

	État liquide de l'alcool.	État solide.
C^6H^{14} gaz + O^2 = $C^6H^{14}O^2$ pinacone (alcool secondaire)	»	+101,2 ou +50,6×2
C^6H^{14} gaz + O^6 = $C^6H^{14}O^6$ mannite......	»	+270,4 ou +45,1×6
C^6H^{14} gaz + O^6 = $C^6H^{14}O^6$ dulcite.......	»	+269,5 ou +44,9×6
C^7H^{16} gaz (¹) + O^7 = $C^7H^{16}O^7$ glucoheptite..	»	+318,4 ou +45,5×7

1° On voit que chaque atome d'oxygène fixé sur un carbure gazeux de la série saturée, pour former un alcool, dégage un nombre à peu près constant et voisin de 45^{Cal}; quelle que soit la valence de l'alcool.

La pinacone, alcool secondaire, donne un excès comparable à celui du propylglycol normal; ce dernier fournissant +97,2 à l'état liquide, c'est-à-dire 101 environ à l'état solide.

2° Cependant, en y regardant de plus près, on reconnaît que le premier atome d'oxygène dégage un peu plus de chaleur que les autres. La différence s'accuse surtout, si l'on tient compte de la chaleur de solidification de la plupart des alcools polyatomiques, opposés aux alcools monovalents liquides.

La glycérine est le seul alcool de cet ordre, pour lequel on puisse faire la comparaison sous les deux états : sa solidification accroît d'une Calorie environ la chaleur de formation liquide, pour chaque atome d'oxygène fixé.

3° Une remarque essentielle trouve ici sa place. Nous avons, dans les cas actuels, un changement d'état physique non compensé, celui du carbure gazeux. On comprend dès lors que l'influence thermique de sa transformation en liquide (ou en solide) s'ajoute au phénomène. Cette influence doit s'exercer surtout et tout d'abord sur la formation de l'alcool monovalent.

4° En fait, le carbure

C^2H^6 + O dégage......	+46,6	
et le 2ᵉ O.............	+42,4	
C^3H^8 + O.............	+48,1	
le 2ᵉ O....	+49,1 (?)	ou +44,1 (²)
le 3ᵉ O....	+34,0	ou +39,0

(¹) Évalué : +52,5.

(²) Selon que l'on envisage le propylglycol normal ou iso.

Sauf une anomalie pour le propylglycol normal, on observe ici la décroissance prévue.

5° Examinons maintenant les alcools polyatomiques dérivés des séries non saturées, ou plutôt cycliques; car c'est à cet ordre que se rapportent la plupart des formations qui vont être signalées.

Tableau relatif aux alcools polyvalents dérivés des carbures cycliques.

C^6H^{12} gaz (1) $+ O^5 = C^6H^{12}O^5$ quercite sol.......	$+230,4$	ou	$+46,1 \times 5$
C^6H^{12} gaz $+ O^5 = C^6H^{12}O^5$ rhamnose sol......	$+222$	ou	$+44,4 \times 5$
C^6H^{12} gaz $+ O^6 = C^6H^{12}O^6$ inosite sol. (inact.).	$+274$	ou	$+45,7 \times 6$
C^6H^{12} gaz $+ O^6 = C^6H^{12}O^6$ sorbine sol........	$+272,2$	ou	$+45,4 \times 6$

La valeur moyenne qui répond à la fixation alcoolique de chaque atome d'oxygène (ou à la substitution de H par HO) est sensiblement la même que pour les carbures saturés normaux.

Il existe un autre alcool diatomique secondaire, la terpine cristallisée, $C^{10}H^{20}O^2$, alcool qui se trouve en dehors des cadres précédents. Cependant il se rattache en principe à un carbure cyclique $C^{10}H^{20}$, l'hydrure de terpilène, dont la chaleur de formation n'a pas été mesurée. Peut-être n'est-il pas inutile de rechercher quelle relation thermique, entre ce carbure et la terpine, pourrait être calculée d'après les analogies précédentes. Or la chaleur de formation de la terpine par les éléments est $+176^{Cal},3$. En retranchant la chaleur de combinaison avec O^2, la plus forte qui ait été trouvée plus haut, soit 101^{Cal} pour la pinacone, il resterait $+75^{Cal}$ environ, chiffre qui représenterait la chaleur de formation par les éléments de l'hydrure de terpilène gazeux; soit $+82^{Cal}$ environ, si ce carbure est ramené à l'état liquide. La valeur ainsi calculée est conforme aux probabilités; car elle peut être rapprochée de celle d'un hexahydrure de tétraméthylbenzine, soit $32 + 48 = +80$. Cependant, si le calcul était fait en prenant comme point de départ les propyltoluènes, on aurait seulement : $16 + 48 = +64$.

6° Observons qu'entre le menthol, $C^{10}H^{20}O$, et la terpine, $C^{10}H^{20}O^2$, alcools solides que l'on peut dériver tous deux d'un carbure cyclique, tel que $C^{10}H^{20}$, la différence des chaleurs de

(1) On admet que l'isomère cyclique qui intervient ici serait l'hexahydrobenzol, dont la formation par les éléments dégage : $+46,6$ liq., c'est-à-dire $+39^{Cal}$ environ, à l'état gazeux.

réaction, qui répond à la fixation d'un atome d'oxygène, soit $+53^{Cal},3$, est à peu près normale, quoique un peu forte.

7° Les relations qui existent entre les alcools polyvalents peuvent être présentées sous une forme un peu différente, dont il convient de dire maintenant quelques mots.

Entre l'alcool méthylique et le glycol, la différence des formules est représentée par les rapports atomiques

$$C^2H^6O^2 - CH^4O = CH^2O,$$

et la différence des chaleurs de formation (état liquide) par $+49^{Cal},9$.

Entre le propylglycol normal et l'alcool éthylique, liquides, cette dernière différence est $+57^{Cal},8$; on a pour les alcools isopropyliques $+52^{Cal},8$.

Entre le glycol, $C^2H^6O^2$, et la glycérine, $C^3H^8O^3$ (liquides) : $+49^{Cal},4$.

Entre la glycérine solide, $C^3H^8O^3$, et l'érythrite, $C^4H^{10}O^4$, solide : $+54^{Cal},1$.

Entre l'érythrite, $C^4H^{10}O^4$, et l'arabitose, $C^5H^{12}O^5$, solide : $+51^{Cal},3$.

Entre l'arabitose, $C^5H^{12}O^5$, et la mannite, $C^6H^{14}O^6$, solide : $+50^{Cal},9$.

Entre la mannite, $C^6H^{14}O^6$, et la glucoheptite, $C^7H^6O^7$, solide : $+50^{Cal},6$.

La différence moyenne est $+52^{Cal}$ environ.

8. *Sucres.* — C'est ici le lieu de parler des relations thermiques existant entre les sucres, composés qui jouent le rôle d'alcools polyatomiques. Quoique cette fonction se trouve associée avec celle d'aldéhyde, l'étude thermochimique des sucres ne saurait être séparée de celle des alcools, tels que la mannite, l'inosite, l'arabitol, etc.

Nous traiterons en ce moment seulement des sucres simples, réservant les polyglucosides pour le paragraphe relatif aux éthers.

1° La chaleur de formation par les éléments des sucres isomères est à peu près la même;

2° On passe aisément d'un sucre à un alcool polyvalent par addition de H^2; ce qui dégage, les composés étant cristallisés :

	Cal
$C^5H^{10}O^5 + H^2 = C^5H^{12}O^5$ (arabitol).............	$+14,7$
$C^6H^{12}O^6$ (glucose) $+ H^2 = C^6H^{14}O^6$ (mannite)...	$+17,7$
$C^7H^{14}O^7 + H^2 = C^7H^{16}O^7$......................	$+11,7$

La valeur moyenne ne s'écarte guère de $+14^{Cal}$, c'est-à-dire de la chaleur $+12^{Cal},8$, dégagée lorsqu'on passe de l'aldéhyde éthylique à l'alcool (état liquide).

3° La différence de composition CH^2O, entre un sucre et le sucre renfermant un atome de carbone de carbone de plus, répond aux quantités de chaleur suivantes :

Glucose-arabinose...........................	$+53^{Cal},8$
Glucoheptose-glucose.........................	$+56^{Cal},6$

La moyenne $+55^{Cal}$ l'emporterait d'une faible quantité sur $+52^{Cal}$, valeur trouvée pour les alcools.

9. *Phénols polyvalents.* — La formation des phénols au moyen des carbures benzéniques a lieu en vertu d'équations semblables à celles des alcools et la chaleur dégagée ne diffère pas beaucoup pour les composés monovalents, tout en étant cependant plus considérable (p. 540). Nous allons passer les autres en revue, ceux du moins pour lesquels il existe des mesures: il s'agit uniquement, en fait, de composés solides :

			Carbure gazeux.
C^6H^6 crist. $+ O = C^6H^6O$	phénol. crist.	+ 38,6	+ 48,1
C^6H^6 crist. $+ O^2 = C^6H^6O^2$	résorcine....	+ 91,2 ou 45,6×2	+100,7 ou 50,3×2
» »	hydroq.....	+ 89,1 ou 44,5×2	+ 98,6 ou 49,3×2
» »	pyrocat.....	+ 89,4 ou 44,7×2	+ 98,9 ou 49,4×2
C^6H^6 crist. $+ O^3 = C^6H^6O^3$	pyrogal.....	+141,3 ou 47,1×3	+150,8 ou 50,3×3
C^7H^8 liq. $+ O = C^7H^8O$	crésol.......	+ 54,0 à 52,8	+ 61,1
C^7H^8 liq. $+ O^2 = C^7H^8O^2$	orcine......	+109,1 ou 54,5×2	+116,8 ou 58,4×2

Ces nombres sont immédiatement comparables à ceux relatifs aux alcools, pourvu qu'on les calcule pour les carbures gazeux:

1° Sous cette forme, on voit que les valeurs relatives aux dérivés polyvalents sont à peu près multiples de la valeur relative au premier terme, c'est-à-dire au phénol ou au crésol;

2° Du premier terme au second, il y a même un léger accroissement pour les dérivés de la benzine; tandis qu'il y aurait une légère diminution pour les dérivés du toluène;

3° Les dérivés du toluène développent environ 10^{Cal} de plus que ceux de la benzine, pour chaque atome d'oxygène fixé : excès digne de remarque; car la différence +5,9 des chaleurs de formation des deux carbures gazeux (—11,3 et —5,4) répond sensiblement à celle de deux carbures homologues.

4° Les isomères bivalents, ortho, méta, para, ont à peu près la même chaleur de formation, précisément comme les trois crésols;

5° La chaleur de formation des phénols polyvalents, depuis le carbure gazeux, est plus forte que celle des alcools polyvalents. La fixation de chaque atome d'oxygène dégage ainsi plus de chaleur dans le cas des phénols que des alcools proprement dits; ce qui répond à l'activité chimique plus grande de la fonction acide des phénols (*voir* p. 405);

6° Si l'on compare les phénols polyvalents aux alcools polyvalents, on observe que la chaleur de formation depuis le carbure gazeux va en diminuant pour les atomes d'oxygène, successivement fixés dans la formation des alcools (*voir* p. 542); tandis qu'elle est au contraire à peu près constante dans la formation des phénols successifs;

7° Ceci nous amène à parler des corps à fonction double, alcools et phénols simultanément. Un seul exemple est connu, la saligénine. Sa formation depuis le toluène

		Toluène gazeux.
C^7H^8 liq. + O^2 = $C^7H^8O^2$ crist., dégage...	$+87^{Cal},8$ ou $43,9 \times 2$	$+95,5$ ou $47,7 \times 2$

Il est fort important de remarquer qu'il existe un écart de $21^{Cal},3$ entre la saligénine et l'orcine, phénol diatomique isomère. Or, cet écart est analogue à celui qui existe entre les crésols et l'alcool isomère : je veux dire entre la chaleur de transformation du toluène en crésol liquide ($+62^{Cal},7$ — S, ou $+58^{Cal}$ environ), et la chaleur de transformation du même carbure en alcool benzylique liquide ($+46^{Cal},2$) (*voir* p. 540).

Un semblable écart est attribuable à la place différente où a lieu la fixation de l'oxygène, c'est-à-dire la substitution de HO à H, selon qu'elle s'opère sur le noyau benzénique, ou sur la branche latérale méthylique.

```
   H      CH²(HO)              H      CH³
    \    /                      \    /
     C—C                         C—C
    //   \\                     //   \\
 H—C      C—H                H—C      C—HO
    \    /                      \    /
     C=C                         C=C
    /   \                       /   \
   H     H                     H     H
```

Alcool benzylique. Crésol.

Cette différence de place, par rapport au noyau benzénique, répond à la diversité entre la fonction alcoolique et la fonction phénolique.

Revenons à la saligénine. On a les formules suivantes :

```
      H     CH³                   H      CH²(HO)
       \   /                       \   /
       C—C                          C—C
      //   \\                      //   \\
HO—C        C—H              H—C        C—HO
      \   /                        \   /
       C=C                          C=C
      /   \                        /   \
     H     HO                     H     H
```

Phénol méthylé divalent : orcine. — Saligénine.

Si nous exprimons la formation de la saligénine, soit depuis le crésol, soit depuis l'alcool benzylique, nous aurons

C^7H^8O (crésol) liq. + O = $C^7H^8O^2$ saligénine (phénol alcool) sol.... +37

C^7H^8O (alcool) liq. + O = $C^7H^8O^2$ saligénine (alcool phénol) sol.... +49,3

On voit clairement, par ces exemples et cette discussion, quel rôle la Thermochimie doit jouer dans la caractérisation des fonctions et des réactions.

§ 2. — Relations d'isomérie, d'homologie et d'isologie entre les alcools.

Ces relations ont été signalées à mesure dans le paragraphe précédent. Il suffira de les résumer brièvement.

1. *Isomérie.* — 1° La chaleur de formation par les éléments des alcools isomères, pris sous le même état physique, est à peu près la même, lorsqu'ils dérivent, soit d'un même carbure, soit de carbures isomères, saturés au même degré. Elle est dès lors la même, à partir d'un carbure d'hydrogène donné.

Il en est ainsi pour les alcools primaires, secondaires, tertiaires, isomériques. Cependant, on observe des différences individuelles, qui s'élèvent parfois jusqu'à 5^{Cal} ou 6^{Cal}; les faits étant trop peu nombreux pour qu'on puisse faire la part des diversités de consti-

tution physique et des erreurs d'expérience, de façon à ramener avec assurance les valeurs observées à des formules générales.

2° Même remarque pour les phénols isomères, comparés entre eux : tels que les trois phénols benzéniques (ortho, para, méta) bivalents, ainsi que les trois crésols monovalents, les trois xylénols, etc.

3° Les alcools doués du pouvoir rotatoire et leurs isomères inactifs n'offrent que des différences nulles, ou douteuses, comme le montrent les inosites. Seul le composé neutre, formé par l'union du corps droit et du corps gauche, présente une chaleur de formation un peu plus forte, en raison de la chaleur dégagée par cette association, chaleur que j'ai mesurée par des expériences immédiates.

Pour les alcools campholiques, les écarts signalés entre le corps inactif et le corps dextrogyre s'élèveraient à 10^{Cal}; mais ce chiffre est très douteux et réclame vérification.

4° Au contraire, il existe des différences considérables entre les alcools dérivés d'un carbure non saturé et les dérivés d'un carbure cyclique isomère : soit l'allyldipropylcarbinol (liquide) et le menthol $C^{10}H^{20}O$ (solide). Ce dernier présente une chaleur de formation supérieure de $+37^{Cal}$ à son isomère : un tel écart résulte principalement, je le répète, de ce que le menthol dérive d'un carbure cyclique (*voir* p. 536).

5° Il existe également un écart notable, 12^{Cal} environ, entre les phénols et les alcools proprement dits isomériques; les uns et les autres dérivant d'ailleurs de la série benzénique. Cet écart contraste avec la presque identité des chaleurs de formation des alcools tertiaires et des autres alcools. Dès lors, il montre qu'il n'y a aucune assimilation sérieuse à établir entre les alcools tertiaires et les phénols.

2. *Homologie.* — 1° La formation par les éléments des alcools homologues monovalents, $C^nH^{2n+2}O$, dans l'état liquide, peut être représentée approximativement par la formule $54^{Cal},4 + 7,3n$; formule qui s'étend jusqu'à l'alcool éthalique (supposé liquide).

2° Les alcools $C^nH^{2n}O$, dérivés incomplets des carbures forméniques, répondraient à la formule $30 + 5,5n$. Mais la constitution des divers corps étudiés plus haut n'est pas la même : ce qui ne permet pas de donner cette formule comme définitive.

3° Les phénols, ramenés à l'état solide, fourniraient, au contraire, des différences décroissantes entre leurs chaleurs de formation,

soit

Crésol (ortho). — Phénol	+19,5
Xylénol (ortho). — Crésol (ortho)	+ 7,7
Pseudocuménol. — Xylénol (ortho)	+ 7,2
Thymol. — Pseudocuménol	+ 4,8

Mais les constitutions chimiques de plusieurs des corps comparés ici ne sont pas les mêmes.

4° On trouve entre les glycols

Propylénique normal et éthylénique	+15,4
» iso »	+10,4

5° Entre les alcools polyatomiques d'ordre élevé, ainsi qu'entre les sucres, les différences homologues sont trop petites pour être distinguées des erreurs d'expérience.

3. *Isologie*. — Nous ne possédons que peu de composés de cet ordre qui soient à peu près comparables :

1° Entre l'alcool benzylique et l'alcool méthylique, tous deux liquides, étant donnée une différence de composition C^6H^4, c'est-à-dire H étant substitué par C^6H^5, il y répond une différence thermique : $-21^{Cal},6$; CH^3 par C^6H^5 fournit $-29,1$.

Ce sont à peu près les mêmes écarts qui existent entre les chaleurs de formation par les éléments de CH^4 et de C^7H^8 (gazeux), soit $-24^{Cal},3$; ainsi qu'entre l'éthane et le toluène : $-28,7$; la saturation relative étant pareille. Ces relations approchées se retrouvent dans l'étude des autres fonctions.

2° Entre l'alcool campholique (solide) et l'alcool méthylique (liquide), pour une différence C^9H^{14}, c'est-à-dire H substitué par C^9H^{15}, on trouve une différence thermique $+25,5$.

Cette différence est notablement supérieure à celle qui existe entre le menthène (supposé gazeux) et le formène, soit $+15^{Cal}$ environ. Mais la constitution du menthène n'est pas comparable à celle du noyau de l'alcool campholique.

3° Les alcools qui diffèrent les uns des autres par un certain nombre d'équivalents d'hydrogène présentent le plus souvent des constitutions trop différentes pour être comparés. Cependant, on peut citer quelques exemples :

Alcool allylique liquide : $C^3H^6O + H^2$
= alcool propylique (liquide) C^3H^8O, dégagerait..... $+31^{Cal},3$

Cette différence est un peu moindre que celle qui existe entre le propylène et son hydrure, soit $+39^{Cal},9$ (état gazeux).

L'hydrogène perd donc un peu plus d'énergie dans sa combinaison avec les alcools qu'avec les carbures, toutes choses égales d'ailleurs.

Poursuivons ces comparaisons, malgré la difficulté qui résulte du caractère différent des alcools comparés :

Entre l'alcool amylique, $C^5H^{12}O$ (primaire), et l'éthylvinylcarbinol, $C^5H^{10}O$ (tertiaire), la différence est $+28^{Cal},3$;

Entre le menthol, $C^{10}H^{20}O$ (solide), et le camphol, $C^{10}H^{18}O$ (inactif, solide) : $+35,1$. Ce sont toujours des valeurs analogues, malgré les différences de structure des alcools comparés.

Entre l'alcool caprylique, $C^8H^{18}O$ (secondaire), et le diallylméthylcarbinol, $C^8H^{16}O$ (tertiaire), on observe $+77,2$ ou $+38,6 \times 2$: l'écart moyen est ici plus grand et se rapproche de celui des carbures générateurs.

4° Je remarquerai que la chaleur dégagée par la fixation de H^2, avec similitude de fonction et caractère incomplet du corps le moins hydrogéné, varie entre 38^{Cal} et 31^{Cal}; c'est-à-dire qu'elle est bien plus forte, lorsqu'il s'agit de deux alcools, que la chaleur développée dans la fixation d'hydrogène qui change un aldéhyde en alcool normal. En effet, cette dernière s'élève à $+14^{Cal}$ environ, en moyenne.

Si nous cherchons d'autres exemples parmi les alcools polyvalents, nous n'en rencontrons guère qu'un seul, celui qui concerne l'inosite et la mannite : la différence est de 7^{Cal} seulement. Mais la constitution de ces deux alcools n'est nullement comparable, la mannite dérivant d'un carbure forménique et l'inosite d'un carbure cyclique : ce qui accroît la chaleur de formation de l'inosite par les éléments et explique la différence des deux isomères; ainsi que je l'ai expliqué à plusieurs reprises.

4. *Isomérie entre les alcools et les composés de fonction différente.* — 1° Pour les alcools dérivés des carbures saturés, la seule isomérie possible est celle d'un alcool $C^nH^{2n+2}O$ avec un éther mixte, dérivé de deux molécules alcooliques, identiques ou différentes, combinées avec séparation d'eau.

$$C^{n-m}H^{2(n-m)+2}O + C^mH^{2m+2}O = C^nH^{2n+2}O + H^2O, \quad (1)$$

Alcool éthylique.		Éther diméthylique.
$C^2H^5.HO$ ou	CH^3 — $CH^2.HO$	$CH^3 \diagdown O. \; CH^3 \diagup$

On a, pour cet exemple :

Chaleur de formation de l'alcool éthylique gaz..	+59,8	—8,0
Chaleur de formation de l'éther diméthylique...	+51,8	

Voici un second exemple :

Alc. isobut. $C^8H^{10}O$ gaz.	+75,5 env.	—12,7	liq..	+85,5	—15,0
Éther diéthylique......	+62,8 »		liq..	+70,5	

Ainsi, la transformation d'un éther mixte en alcool isomère répond, en général, à un dégagement de chaleur.

Ceci résulte, en effet, de la relation générale en vertu de laquelle les deux molécules alcooliques s'ajoutent presque sans variation d'énergie pour former un éther mixte; tandis que d'un alcool à son homologue, il y a perte d'énergie à chaque addition de CH^2.

2° Voici des données analogues pour les alcools et les phénols, comparés aux éthers mixtes d'alcools et de phénols.

Alcool benzilique, dep. les éléments :	C^7H^8O liq................	+40,8
Crésol (ortho) :	C^7H^8O sol. +56,3; liq., vers	+53,0
Éther méthylphénylique (anisol) :	$C^6H^5—O—CH^3$ liq........	+30,6

L'écart entre l'alcool et l'éther méthylique isomère est —10,2, comme plus haut, et il s'accroît en valeur absolue pour le crésol, jusqu'à $22^{Cal},4$.

Xylénol (ortho) :	$C^8H^{10}O$ sol. +64,0; liq. vers...	+60,0
Éther éthylphénylique :	$C^6H^5—O—C^2H^5$ liq..........	+42,2
Éther méthylcrésylique (méta) :	$C^7H^7—O—CH^3$ liq.............	+42,1

L'écart est ici de $—18^{Cal}$ entre le phénol et l'éther; les deux éthers phénoliques métamériques donnant, d'ailleurs, des valeurs très voisines.

On trouve des valeurs analogues dans les autres cas semblables; sauf de petites différences, attribuables en partie à la spécialité des séries. Mais ces différences exigeraient la connaissance de données plus nombreuses pour être discutées de près.

Les éthers d'alcools polyvalents seraient intéressants : mais ils ne fournissent pas jusqu'ici de données thermiques connues, applicables à cet ordre de problèmes.

3° Les alcools dérivés de carbures non saturés, ou de carbures cycliques, sont susceptibles d'être isomères, non seulement avec les

éthers mixtes, mais aussi avec certains aldéhydes et acétones, ainsi qu'avec des éthers d'aldéhyde, et même avec des acides.

Citons quelques exemples :

	Alcool allylique	Aldéhyde propylique	Acétone
	$CH^2(HO)$ — CH = CH^2	CH^3 — CH^2 — CHO	CH^3 — CO — CH^3
Chaleur de formation par les éléments (état liquide).........	+47,2	+64,0 env.	+66,3

Le changement de l'alcool en aldéhyde, ou en acétone, dégagerait $+17^{Cal}$ ou $+19^{Cal}$: c'est un premier pas vers la fonction acide, pour l'aldéhyde du moins.

Soient les composés $C^5H^{10}O$, où la différence des séries et des constitutions est malheureusement plus marquée. Ces composés sont liquides :

Éthylvinyl-carbinol.	Aldéhyde valérique.	Acétone diéthylique.
+63,3	+74,3	+79,6

La chaleur dégagée serait $+11^{Cal}$ et +16,3. Mêmes conclusions.

Les données manquent pour aller plus loin.

Il faudrait d'ailleurs traiter à part les systèmes cycliques.

4° Quant à l'isomérie des alcools avec les acides, par exemple, celle d'un glycol incomplet, $C^4H^8O^2$, dérivé du butylène, avec l'aldéhyde oxybutyrique (aldol) et avec l'acide butyrique, nous ne pouvons les définir complètement, faute des données relatives au premier glycol. On aurait environ, pour l'état liquide :

Butylglycol.	Aldéhyde oxybutyrique.	Acide butyrique.
Evalué : +94,6	Trouvé : +106,3	+128,8

Il y aurait donc accroissement de 11^{Cal} pour le premier changement, celui du glycol en aldéhyde-alcool isomère, et accroissement de +34,2 ou 11,7 + 22,5 pour le changement complet du glycol en un acide monovalent isomère.

Le sens thermique des phénomènes est toujours conforme à des inductions générales, qu'il est facile d'apercevoir.

§. 3. — Substitution d'éléments dans les alcools.

1. Dans tout composé hydrogéné, l'hydrogène H peut être remplacé à volumes égaux par un corps simple monovalent, tel que Cl, Br, I; ou bien H^2, par un corps simple bivalent, O, S, etc.; ou bien encore une molécule d'hydrogène, H^2, par une molécule composée H^2O, HCl, etc.

Nous n'examinerons pas ici cette dernière substitution, qui rentre au fond dans le changement d'un alcool monovalent en alcool bivalent et analogues, problème traité plus haut lorsque nous avons examiné la formation des alcools et des phénols de valence multiple, au moyen des carbures d'hydrogène (p. 541 et 545).

La substitution de l'hydrogène par l'oxygène revient au changement de fonction d'un alcool en acide ou aldéhyde, question déjà touchée à l'occasion de l'isomérie des alcools et qui sera traitée plus amplement dans les Chapitres consacrés aux aldéhydes et aux acides.

Quant à la substitution de l'oxygène par le soufre, elle engendre les alcools sulfurés, et son étude thermique serait d'un haut intérêt, en raison du caractère acide de ces composés : mais les données exactes font défaut pour la discuter. En effet, l'étude thermochimique rigoureuse des composés sulfurés n'est devenue possible que tout récemment, par l'emploi de l'oxygène comprimé dans la bombe calorimétrique, qui ramène le soufre à un état final strictement défini [1] : c'est un chapitre réservé aux futurs expérimentateurs.

Enfin, les composés éthérés, résultant de la substitution de l'hydrogène par un radical alcoolique, tel que CH^3, ou par un radical acide, tel que OH, feront l'objet d'un paragraphe spécial.

Nous n'avons dès lors à nous occuper en ce moment que de la substitution de l'hydrogène par les éléments halogènes : nous y ajouterons la substitution nitrée, qui est congénère.

2. La formation thermique des composés chlorés et analogues, doués de fonction alcoolique, n'a guère été étudiée jusqu'ici : tous les exemples connus se rapportent aux phénols bromés. Les voici, calculés depuis le brome gazeux, d'après des expériences faites par

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXII, p. 177. Mémoire de MM. Berthelot et Matignon.



voie humide; expériences plus rigoureuses, pour le but actuel, que les mesures de chaleur de combustion.

Réaction réelle :

$$C^nH^{2p}O + mBr^2 = C^nH^{2p-m}Br^mO + mHBr$$

dégage Q. On a encore :

$$Q_1 = Q - 12,3m$$

(substitution simple de Br gaz à H), p. 523 :

		Q.	Q_1.
C^6H^6O sol	+ 36,8	»	»
C^6H^5BrO sol	+ 40,4	+15,9	+ 3,6
$C^6H^4Br^2O$ sol	+ 40,8	+28,6 ou +14,3 × 2	+ 4,0 ou +2,0 × 2
$C^6H^3Br^3O$ sol	+ 42,6	+42,7 ou +14,2 × 3	+ 5,8 ou +1,9 × 3
$C^6H^6O^2$ (résorcine) sol	+ 89,4	»	»
$C^6H^3Br^3O^2$ sol	+ 77,4	+24,9 ou + 8,3 × 3	—12,0 ou —4,0 × 3
$C^7H^8O^2$ (orcine) sol	+111,4	»	»
$C^7H^5Br^3O^2$ sol	+110,9	+36,4 ou +12,1 × 3	+ 0,5 ou —0,2 × 3

1° La réaction réelle (Q) donne toujours lieu à un dégagement de chaleur; ce dégagement étant à peu près proportionnel au nombre d'équivalents de brome substitués dans un même corps;

2° Il est moindre pour les phénols bivalents;

3° Si l'on passe d'un corps à son homologue, il y a au contraire, pour le seul cas observé, un accroissement dans la chaleur dégagée; accroissement qui doit être rapproché de la variation inverse, observée dans la formation des crésols comparés au phénol.

Rappelons que, dans l'étude des carbures d'hydrogène, la valeur de Q, pour la substitution bromée dans les composés liquides, a été trouvée plus haut (p. 523) :

Pour 1 équivalent, Br substitué à H : $+17^{Cal},3$;

Pour 2 équivalents, Br^2 substitués à H^2 : $+23^{Cal},4$ ou $11,7 \times 2$.

Ces valeurs sont inférieures à celles du phénol, mais de l'ordre de celles observées avec la résorcine.

La substitution simple, Q_1, donnerait des nombres positifs et voisins pour les trois substitutions du phénol; tandis que les phénols bivalents fournissent ici des valeurs négatives : ce qui signifie que l'énergie due à la formation simultanée de l'acide bromhydrique intervient d'une manière nécessaire dans la réaction directe.

3. Soient enfin les phénols nitrés.

Un seul corps a été l'objet de mesures, l'acide picrique, ou phénol trinitré. J'ai trouvé :

C^6H^6O sol., formation par les éléments........................	$+36^{Cal},8$
$C^6H^3(AzO^2)^3O$ sol., formation par les éléments................	$+46^{Cal},8$

Voici la chaleur dégagée dans la réaction :

C^6H^6O sol. + $3AzO^3H$ liq.	
$= C^6H^3(AzO^2)^3O$ sol. + $3H^2O$ liq..............	$+92,3$ ou $+30,8 \times 3$
Tout solide....................................	$+94,2$ ou $+31,4 \times 3$

Rappelons que la formation de la benzine nitrée (tous corps solides) dégage $+37^{Cal},8$; celle des benzines binitrées, suivant leur isomérie, de $+33,9$ à $+29,8$ pour chaque équivalent d'acide nitrique combiné.

Enfin la formation des deux benzines trinitrées, étudiées jusqu'ici, dégage de $+25,4$ à $+30,2$, par équivalent d'acide combiné (ce Volume, p. 527).

Ce sont des nombres du même ordre de grandeur.

§ 4. — Formation des éthers.

1. La formation thermique des éthers mérite d'être étudiée spécialement. J'ai montré que la chaleur de formation d'un éther d'alcool monovalent par l'union de l'acide et de l'alcool

[1] Acide + Alcool = Éther + Eau

répond à un phénomène thermique très faible. Si les quatre corps sont pris à l'état liquide, et si l'acide pris isolément ne dégage que peu de chaleur en s'unissant avec l'eau, cette formation répondait même, dans les cas observés à l'origine, à un phénomène négatif; -2^{Cal} environ. Cette valeur a été observée également, lorsqu'on rapporte par le calcul la réaction à l'état dissous, pour les quatre corps intervenants.

Un tel chiffre, faible ou négatif, paraît attribuable à la circonstance suivante : les éthers, comme les amides, sont en principe formés par la dissociation de combinaisons, formées tout d'abord par simple addition et qui renferment en plus les éléments de l'eau. Un premier composé, formé, je le répète, par simple addition,

Acide + Alcool,

répond aux sels ammoniacaux : Acide + AzH^3.

Ce composé se dissocie en formant un éther

$$\text{Acide} + \text{Alcool} - H^2O,$$

qui répond aux amides.

La combinaison initiale est formée directement et avec dégagement de chaleur; comme l'expérience le prouve dans un certain nombre de cas, où la combinaison peut être isolée à l'état défini et cristallisé. La dissociation de cette combinaison donne lieu à des équilibres, variables suivant les proportions relatives des composants, et dont j'ai fait autrefois, avec Péan de Saint-Gilles, une étude approfondie.

Quoi qu'il en soit, la donnée thermique générale qui précède, relative à la formation des éthers, telle qu'elle vient d'être formulée, n'est qu'approximative et je vais la remplacer par des indications plus exactes, en rassemblant les chiffres thermiques observés par expérience dans la formation des éthers.

Je commencerai par les éthers dits *mixtes*, éthers engendrés par l'union de deux alcools

$$\text{Alcool} + \text{Alcool} - H^2O,$$

ou par l'union d'un alcool et d'un phénol monovalents. J'envisagerai les réactions réelles exprimées par l'équation [1]; c'est-à-dire que je comparerai la somme des chaleurs de formation des deux molécules alcooliques, envisagées isolément, avec la somme des chaleurs de formation de la molécule éthérée et de la molécule d'eau résultantes.

I. — ÉTHERS DÉRIVÉS DE DEUX ALCOOLS MONOVALENTS.

	État gazeux.	Différence.	État liquide.	Différence.	État dissous.	Différence.
Alcool $2CH^4O$	+106,6	+2,9	+123,4	»	+127,4	+1,3
Éther $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!>\!O+H^2$...	+ 51,4+58,1=+109,5		»		+ 59,7+69=+128,7	
Alcool $2C^2H^6O$	+119,6	+1,3	+139,8	−0,3	+144,8	+0,6
Éther $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{C^2H^5}\!>\!O+H^2O$.	+ 62,8+58,1=+120,9		+ 70,5+69=+139,5		+ 76,4+69=+145,4	

Ces nombres sont tous du même ordre de grandeur, ou plutôt de petitesse. Il en est ainsi d'ailleurs pour l'état gazeux, comme pour l'état liquide, ainsi que pour l'état dissous.

Un tel résultat montre que l'eau éliminée pourrait être regardée comme préexistante dans les deux molécules alcooliques; sa mise à nu ne répondant à aucun phénomène thermique notable.

De là une conséquence remarquable, laquelle s'applique à un grand nombre de réactions, où la liaison d'un radical hydrocarboné avec un autre s'opère par l'oxygène, au lieu d'avoir lieu par le carbone. C'était cette relation que j'avais exprimée autrefois (1) en désignant les derniers composés par le mot *secondaires*, c'est-à-dire facilement dédoublables par hydratation; par opposition aux composés *unitaires*, non dédoublables avec la même facilité. Cette conséquence résulte des comparaisons numériques que voici :

	Alcool méthylique	Alcool éthylique	Éther diméthylique
	$C\langle^{H^2.HO}_{H}$.	$CH^2.HO$ | CH^3.	$^{CH^3}_{CH^3}\rangle O$.
Chaleur de formation par les éléments..	+53,3 gaz	+59,8 gaz	+51,4 gaz

La liaison du méthyle par le carbone (homologie) répond à un dégagement de $+6^{Cal},5$;

La liaison du méthyle par l'oxygène (éthérification) répond au contraire à une absorption de $-1^{Cal},9$;

L'écart est de $+8^{Cal},4$.

Il en résulte que la chaleur de combustion, dans le premier cas, est accrue seulement de $+156^{Cal},8$, chiffre inférieur à +163,3 qui répondrait aux éléments libres, $C+H^2$. Dans le second cas, au contraire, son accroissement, +165,2, est supérieur à la chaleur de formation des éléments additionnels.

On observe une relation semblable pour l'éther diéthylique, comparé à l'alcool isobutylique :

Alcool éthylique liquide	+69,9	$+15^{Cal},4$ ou $+7,7\times2$
Alcool isobutylique liquide	+85,5	
Éther diéthylique liquide	+70,5	
La liaison par le carbure répond, pour $2CH^2$ additionnels, ou plutôt C^2H^4 substitué à	$+7,7\times2$	
La liaison par l'oxygène répond à	+0,6	

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en Chimie organique*, p. 49; 1864.

L'écart est ici de $+14^{Cal},9$ ou de $+7,4\times 2$.

Ce sont là, sauf de petites variations thermiques, des relations générales. Elles répondent d'ailleurs à un changement de fonction. Elles ne font que traduire dans la notation atomique les relations thermiques caractéristiques de l'éthérification; relations d'après lesquelles les chaleurs de formation des deux composants s'ajoutent simplement, à une petite quantité près. Tandis que, dans la formation des alcools et des corps homologues de même fonction, la chaleur de formation augmente environ de $7^{Cal},3\times n$ pour $n\,CH^2$ fixé. La perte d'énergie, dans le second cas, surpasse donc celle qui a lieu dans le premier, et cette inégalité se traduit nécessairement dans la comparaison des chaleurs de combustion.

II. — Éthers dérivés d'un alcool et d'un phénol monovalents.

Tous corps liquides.

$CH^4O + C^6H^6O$	$+61,7+34,5=+\ 96,2$	$+3,4$
É. méthylphénylique $\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}\!>O + H^2O$..	$+30,6+69\ =+\ 99,6$	
$C^2H^6O + C^6H^6O$	$+69,9+34,5=+104,4$	$+6,8$
É. éthylphénylique $\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>O + H^2O$...	$+42,2+69\ =+111,2$	
$C^3H^8O + C^6H^6O$	$+78,6+34,5=+113,1$	$+5,2$
É. propylphénylique $\begin{matrix}C^3H^7\\C^6H^5\end{matrix}\!>O + H^2O$..	$+49,3+69\ =+118,3$	

Ces résultats sont du même ordre de grandeur entre eux. La chaleur dégagée demeure faible, quoique sensiblement plus forte que pour les éthers dérivés de 2 molécules alcooliques proprement dites.

Remarquons encore la différence thermique qui répond du mode de liaison des radicaux hydrocarbonés. Il offre le même caractère général que pour les alcools proprement dits, en ce qui touche l'écart des chaleurs de formation (et de combustion) des phénols homologues, comparés aux éthers isomériques.

Les exemples suivants rentrent dans les mêmes notions; sauf quelques complications, attribuables à l'état solide des phénols et à leurs isoméries de position :

$CH^4O + C^7H^8O$ (méta) solide.........	+61,7+55,1=+116,8	—5,7
Éther méthylcrésylique (méta) liquide + H^2O..........................	+42,1+69 =+111,1	
$CH^4O + C^8H^{10}O$ (méta) solide........	+61,7+61,9=+123,6	—5,6
Éther méthylcrésylique (méta) liquide + H^2O..........................	+49,0+69 =+118	
$C^2H^6O + C^7H^8O$ (para) solide........	+69,9+55,7=+125,4	—6,8
Éther éthylcrésylique (para) liquide + H^2O..........................	+49,6+69 =+118,6	
$C^2H^6O + C^8H^{10}O$ (para) solide.......	+69,9+63,8=+133,7	—7,5
Éther éthylxylénylique (para) liquide + H^2O..........................	+57,2+69 =+126,2	

Ces valeurs sont toutes du même ordre de grandeur; mais, cette fois, elles sont négatives; et elles diffèrent de 9^{Cal} à 12^{Cal}, en moins, par rapport aux dérivés du phénol. Une telle différence est attribuable, en partie, à la chaleur de fusion des crésols et xylénols, qui devrait être ajoutée; mais elle est aussi attribuable, pour une part notable, à l'écart marqué et déjà signalé, qui existe entre les chaleurs de formation du phénol et de ses homologues.

Donnons encore les chaleurs de formation de divers éthers des *phénols bivalents,* afin de compléter ces rapprochements. Aucun éther polymoléculaire d'alcool bivalent proprement dit ne peut être cité, aucun n'ayant été étudié jusqu'ici au point de vue thermique.

$2CH^4O$ liq. + $C^6H^6O^2$ résorcine solide..	+123,4+ 89,4=+212,8	+ 1,6
Éther corresp. solide + $2H^2O$ liq......	+ 76,4+138 =+214,4	
$2CH^4O$ liq. + $C^6H^6O^2$ hydroquinon. sol.	+123,4+ 87,3=+210,7	+11,6
Éther corresp. solide + $2H^2O$ liq......	+ 84,3+138 =+222,3	

III. — Sucres et polyglucosides.

Les glucoses se combinent deux à deux, en formant, avec élimination d'eau, des diglucosides et des triglucosides, lesquels demeurent doués du caractère d'alcools polyatomiques condensés. Tels sont les composés suivants, dont la chaleur de formation a été mesurée :

Diglucosides $C^{12}H^{22}O^{11}$.

1° Glucose + lévulose = saccharose (sucre de canne)
$C^{12}H^{22}O^{11}$ + H^2O (solide).

Composants.	Composés.	
302,6 + 303,9 = + 606,5	535,6 + 70,4 = + 606,0;	différence : —0,5

2° Glucose + galactose = lactose (sucre de lait) + H^2O (solide).
302,6 + 309,9 = + 612,5 | 537,4 + 70,4 = + 607,8; différence : +4,7

3° 2 glucose (?) (1) = maltose + H^2O solide.
+ 605,2 | 538,1 + 70,4 = + 608,5; différence : +3,3

4° 2 glucose (?) (1) = tréhalose + H^2O solide.
+ 605,2 | 538,9 + 70,4 = + 609,3; différence : +4,1

Triglucosides $C^{18}H^{32}O^{16}$.

1° 2 glucose (?) (1) + galactose = mélitose (raffinose) + 2H^2O solide.
605,2 + 309,9 = + 915,1 | 775,3 + 140,8 = + 916,1; différence : + 1,0

2° 3 glucose (?) = mélézitose, H^2O (2) + H^2O.
+ 907,7 | 827,4 + 70,4 = + 897,8; différence : — 10,0

Ces diglucosides et triglucosides ne s'écartent pas beaucoup, en définitive, de la somme des chaleurs de formation des générateurs, en tenant compte de celle de l'eau. On observe donc ici la même relation approximative que pour les éthers mixtes.

Polyglucosides condensés. — Ce sont les hydrates de carbone, solubles et insolubles, qui constituent la masse principale des tissus végétaux. Leur poids moléculaire étant mal connu, nous ferons le calcul des chaleurs de formation d'après la formule suivante (rapportée au glucose ordinaire) :

$$nC^6H^{12}O^6 = (C^6H^{10}O^5)^n + nH^2O\text{(solide)}.$$

---

(1) Les glucoses générateurs n'étant pas bien connus, on a fait le calcul avec le glucose ordinaire.

(2) Le nombre thermique observé répond à un hydrate cristallisé, dont la chaleur propre de formation, depuis le glucoside et l'eau, n'est pas connue.

Composants.		Composés.	Différence.
Dextrine.........	+302,6 × n	n(243,6 + 70,4 = + 314).	+11,4n
Inuline...........		n(231,4 + 70,4 = + 301,8).	− 0,8n
Amidon..........		n(225,9 + 70,4 = + 296,3).	− 6,3n
Cellulose.........		n(230,4 + 70,4 = + 300,8).	− 1,8n
Glycogène animal.		n(228,9 + 70,4 = + 299,3).	− 3,3n

A l'exception de la dextrine, dont la pureté laisse peut-être à désirer, tous les autres polyglucosides sont formés avec une absorption de chaleur; faible d'ailleurs et comparable à celle des éthers mixtes.

Cette étude, fort importante pour la Physiologie végétale et animale, devra être approfondie en établissant le calcul d'après la nature spéciale des glucoses générateurs. Remarquons en outre que le nombre de molécules d'eau éliminée n'est pas toujours égal à *n*. Quelques-uns de ces composés contiennent d'ailleurs parmi leurs générateurs les sucres renfermant 5 atomes de carbone (arabitose, xylose), dont il faudra tenir un compte particulier.

Enfin, il y aurait lieu d'examiner si, parmi ces composés, il n'y en aurait pas qui seraient formés, non par une réaction alcoolique proprement dite, mais en vertu d'une réaction aldéhydique, c'est-à-dire comparables à l'acétal (*voir* plus loin, p. 564).

IV. — Anhydres éthérés.

Les alcools polyvalents peuvent perdre une ou plusieurs molécules d'eau, sans qu'il y ait condensation moléculaire. Deux exemples relatifs à cet ordre de composés seulement sont connus, au point de vue thermique :

Glycol liquide..............	$C^2H^6O^2$	+112,3	88,0
Éther glycolique liquide.....	C^2H^4O	+ 24,3	
Terpine solide..............	$C^{10}H^{20}O^2$	+176,3	82,3 ou 82,3 + S (1)
Terpilénol inactif liquide....	$C^{10}H^{18}O$	+ 94,0	
» actif............	»	+ 87,1	89,2

1° On remarquera le grand écart entre les chaleurs de formation des éthers actuels et celles des alcools générateurs. Pour le glycol, cet écart surpasse de 19^{Cal}, la chaleur de formation de l'eau fixée dans la régénération dudit glycol : ce qui signifie que cette fixa-

(1) S, chaleur de fusion de la terpine.

tion (réalisable en fait) est accompagnée par un dégagement de $+19^{Cal}$.

En apparence, ce nombre semble voisin de la formation des alcools éthylique et propylique, au moyen de l'éthylène et du propylène ($+16^{Cal}$ à $+19$). Mais on doit remarquer que ces carbures, étant gazeux, fournissent en plus leur chaleur de liquéfaction. Pour faire une comparaison exacte, il convient donc de prendre l'éther glycolique dans l'état gazeux : ce qui porterait à $+26^{Cal},1$ la chaleur dégagée par sa métamorphose en glycol liquide.

Cette métamorphose réunit deux molécules en une seule :

$$C^2H^4O(-) + H^2O = C^2H^6O^2;$$

précisément comme la synthèse de l'alcool par l'éthylène :

$$C^2H^4(-) + H^2O = C^2H^6O.$$

2° De tels résultats sont bien différents des faits observés dans l'hydratation des éthers diméthylique et diéthylique, transformés en alcools correspondants. En effet, cette dernière réaction ne répond qu'à un effet thermique minime. Dans ce cas, d'ailleurs, il n'y a pas changement du nombre de molécules :

$$(C^2H^5 - O - C^2H^5) + H^2O = 2C^2H^6O.$$

Aussi l'éther diéthylique est-il un composé saturé; tandis que l'éther glycolique est un composé incomplet. De là la différence thermique observée dans l'hydratation de ces deux classes d'éthers.

Citons encore à cette occasion la combinaison du gaz chlorhydrique et de l'éther glycolique gazeux

$$C^2H^4O(-)\text{ gaz} + HCl = C^2H^5ClO\text{ liquide}\ldots\ldots\ldots \quad +36^{Cal},0$$

Ce chiffre surpasse de $+10^{Cal}$ la chaleur dégagée par la combinaison de H^2O gazeuse. Mais il y a ici changement d'état du produit.

Si le glycol monochlorhydrique est supposé gazeux, c'est-à-dire tous les corps gazeux, on obtient en fait : $+29^{Cal},9$.

Cette valeur est si grande qu'elle détermine la réaction, même en présence de l'eau; c'est-à-dire les composants étant préalablement dissous et les composés demeurant dissous, la même réaction s'effectue, en dégageant $+13^{Cal},4$: valeur comparable à la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique dissous par les

alcalis étendus. Elle est supérieure par conséquent à la chaleur que l'acide chlorhydrique dissous dégage en s'unissant avec les oxydes métalliques précipités, pour former des sels solubles. Aussi l'éther glycolique déplace-t-il ces derniers oxydes, à la façon d'une base minérale, dans leurs chlorures dissous.

V. — Éthers dérivés des aldéhydes.

Les aldéhydes s'unissent à deux molécules d'alcool monovalent, avec élimination d'une molécule d'eau. Nous ne possédons les éléments complets du calcul thermique de cette formation que pour un seul composé :

	Formation par l'alcool et l'aldéhyde, tous corps liquides.
Acétal : $C^2H^4O + 2C^2H^6O = C^6H^{14}O^2 + H^2O$....	$+2,3$

Ce composé est isomérique avec un glycol secondaire : la pinacone, dont la chaleur de formation ($+151,1$) l'emporte sur la précédente de $20^{Cal},9$; résultat conforme aux relations signalées plus haut entre les alcools et les éthers mixtes isomériques (p. 558).

VI. — Éthers dérivés des acides, ou éthers proprement dits.

1. *Éthers des hydracides : Alcools monovalents.* — Examinons d'abord les éthers des hydracides, formés par des acides qui dégagent beaucoup de chaleur, en s'unissant aux éléments de l'eau. Ces éthers sont plus difficiles que les autres à résoudre en alcool et acide (ou plutôt en sels), sous l'influence des alcalis étendus.

				Tous gaz.	Alcool et éther liquides, eau et acide gazeux.
CH^4O	$+ HCl = CH^3Cl$	$+ H^2O$....		$+11,8$;	$+8,3$
CH^4O	$+ HBr = CH^3Br$	$+ H^2O$....		$+9,9$;	»
CH^4O	$+ HI = CH^3I$	$+ H^2O$....		$+20,3$;	$+18,3$
C^2H^6O	$+ HCl = C^2H^5Cl$	$+ H^2O$....		$+14,4$;	$+10,7$
C^2H^6O	$+ HBr = C^2H^5Br$	$+ H^2O$....		$+17,5$;	$+14,1$
C^2H^6O	$+ HI = C^2H^5I$	$+ H^2O$....		$+21,9$;	$+19,3$

	Tous gaz.	Alcool et éther liquides, eau et acide gazeux.
$C^5H^{12}O$ (1) + HCl = $C^{10}H^{11}Cl$ + H^2O....	— 1,5:	— 6,0
— + HBr = $C^{10}H^{11}Br$	+ 2,6:	— 0,6
— + HI = $C^{10}H^{11}I$	— 2,1;	— 3,2
$C^{10}H^{18}O$ + HCl = $C^{10}H^{17}Cl$	»	+12,7 (2)

1° Ces chiffres établissent tout d'abord une démarcation tranchée entre les alcools primaires normaux, tels que les alcools méthylique et éthylique, et les alcools secondaires et tertiaires, tels que l'hydrate d'amylène. La chaleur de formation des éthers à hydracides est beaucoup plus forte pour les premiers alcools: soit que l'on envisage l'état gazeux, ou l'état liquide, des composés corrélatifs. De là la facilité bien plus grande que l'on observe dans la décomposition des éthers d'amylène, et généralement dans celle des éthers d'alcools secondaires, et surtout tertiaires.

2° La formation de l'éther chlorhydrocamphénique, au contraire, rapportée à des états semblables des corps corrélatifs, est d'un ordre de grandeur, et, par conséquent, de stabilité, à peine inférieure à celle des éthers méthylique et éthylique.

3° Les éthers méthyliques et éthyliques ne diffèrent pas beaucoup entre eux, au point de vue de leur formation thermique par les hydracides.

4° Si l'on compare les valeurs thermiques relatives à la formation d'un même éther, soit pour l'état gazeux, soit pour l'état liquide des corps correspondants, elles sont du même ordre de grandeur. On observe cependant un excès thermique sensible pour l'état liquide simultané de l'alcool et de l'eau.

Si l'on préférait envisager comme correspondants l'alcool et son éther dans l'état liquide, — l'eau et l'acide étant supposés gazeux, — cet écart thermique diminuerait, parce que la chaleur de vaporisation de l'eau l'emporte sur celle des éthers actuels.

5° La formation des éthers iodhydriques méthylé et éthylé donne des valeurs plus fortes que celle des éthers des deux hydracides. En raison de cette circonstance, ces éthers sont les seuls

(1) Calcul fait avec $C^5H^{12}O$ de fermentation; les alcools isomères ayant des chaleurs de formation voisines.

(2) Alcool et éther solides, eau et acide gazeux.

qui puissent être formés avec dégagement de chaleur, au moyen d'un hydracide dissous dans l'eau; dégagement faible d'ailleurs.

Pour évaluer la chaleur de formation (ou de décomposition) de ces éthers en présence d'une grande quantité d'eau, comme nous le ferons tout à l'heure pour les éthers à oxacides, il faudrait connaître non seulement la chaleur de dissolution de l'hydracide et de l'alcool dans l'eau, mais aussi celle de l'éther; laquelle, jusqu'à présent, n'a pas été déterminée.

6° Si l'on y substituait la chaleur de liquéfaction des éthers gazeux, comme première approximation, on aurait :

	Cal
Pour C^2H^5Cl	+ 2,7
— C^2H^5Br	+ 2,6
— C^2H^5I	+ 7,1
Pour $C^5H^{11}Cl$	—15,5
— $C^5H^{11}Br$	—16,7
— $C^5H^{11}I$	—14,9

On voit par là pourquoi les éthers de l'hydrate d'amylène devront être décomposés par l'eau d'une façon directe, beaucoup plus aisément que les éthers éthyliques. Aussi comprend-on que la décomposition de ces derniers soit toujours accompagnée par des réactions secondaires, telle que la formation de l'éther diéthylique. Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur ce mode de décomposition, qui est compliqué et soulève divers problèmes de dissociation.

7° Entre la formation des éthers à hydracides et la formation des éthers à oxacides organiques, il existe une différence thermochimique considérable, en raison de l'existence des hydrates des hydracides; composés secondaires, mais produits par des affinités très puissantes. Cette formation des hydrates et leur dissociation, développée à des degrés divers sous l'influence progressive de la chaleur, ne doit jamais être négligée; car elle intervient dans toutes les réactions des acides, effectuées en présence de l'eau.

8° Ajoutons que, sous ce rapport, les éthers des oxacides qui s'unissent à l'eau avec un grand dégagement de chaleur, tels que les acides azotique et surtout sulfurique, doivent être rapprochés des éthers à hydracides.

2. *Éthers des hydracides : Alcools bivalents.* — Venons aux éthers formés par la combinaison des hydracides avec les alcools bivalents.

Voici les exemples thermiques connus :

Alcools bivalents.		Alcool et éther liquides, eau et acide gazeux.	
$C^2H^6O^2$	$+ 2HCl = C^2H^4Cl^2 + 2H^2O$	+0,9	»
$C^2H^6O^2$	$+ HCl = C^2H^5ClO + H^2O$	+0,0	»
$C^2H^6O^2$	$+ 2HBr = C^2H^4Br^2 + 2H^2O$	+1,4	»
$C^3H^8O^2$ (iso)	$+ 2HBr = C^3H^6Br^2 + 2H^2O$	+4,0	»
$C^{10}H^{20}O^2$	$+ 2HCl = C^{10}H^{18}Cl^2 + 2H^2O$	»	+1,8 (1)

D'après ces valeurs :

1° La formation des éthers dichlorhydrique et dibromhydrique de l'éthylène est à peu près équivalente;

2° L'éther bromhydrique du glycol isopropylique fournit une valeur un peu plus faible; mais sans que l'écart soit considérable.

Observons que le mode de comparaison adopté ici, dans lequel on admet l'état gazeux pour l'eau et l'acide, est le seul qui fournisse l'équivalence d'état physique pour le même nombre de molécules substituées.

3° Sous le rapport thermique, les éthers à hydracide des glycols sont comparables aux éthers des alcools secondaires ou tertiaires, plutôt qu'aux éthers des alcools monovalents normaux. Le dichlorhydrate de terpine leur est analogue sous ce rapport.

4° Les deux degrés successifs de chlorhydratation du glycol dégagent des quantités de chaleur très faibles et voisines entre elles.

3. *Éthers des acides minéraux. — Acide azotique.* — L'acide azotique s'unit à l'eau avec un grand dégagement de chaleur: $+7^{Cal},2$ pour AzO^3H liquide. Ce dégagement se retrouve dans la formation des éthers azotiques, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants, qui expriment la chaleur dégagée dans l'équation

$$RH^2O + AzO^3H \text{ liquide} = RH(AzO^3) + H^2O \text{ liquide}.$$

(1) Alcool et éther solides, eau et acide gazeux.

					Cal
CH^4O liquide	$+ \; AzO^3H$	= éther liq.	$+ \; H^2O$...	+	5,8. Tous corps supposés dissous dans l'eau : —3,2.
C^2H^6O liquide	$+ \; AzO^3H$	= éther liq.	$+ \; H^2O$...	+	4,9
$C^3H^8O^3$ liquide	$+ \; 3AzO^3H$	= éther liq.	$+ \; 3H^2O$...	+	14,7 ou + 4,9 × 3
$C^6H^{14}O^6$ sol. (mannite)	$+ \; 6AzO^3H$	= éther crist.	$+ \; 6H^2O$...	+	23,5 ou + 3,9 × 6. Tous corps sol. : +25,6 ou +4,3 × 6.
$C^{24}H^{40}O^{20}$ (cellulose)	$+ \; 11AzO^3H$	= cot. poudre	$+ \; 11H^2O$...	+	125,4 ou +11,4 × 11. Tous sol. : +133,1 ou +12,1 × 11.
$nC^6H^{10}O^5$ (amidon)	$+ \; nAzO^3H$	= amid. azotiq.	$+ \; nH^2O$...	+	12,4 × n Id. + 13,1 × n.

On voit que la formation des éthers azotiques proprement dits dégage des quantités de chaleur notables, comprises entre 5^{Cal} et 6^{Cal} environ, par équivalent AzO^3H. Pour la nitromannite, la valeur est un peu plus faible par chaque équivalent d'acide fixé.

Au contraire, les polyglucosides dégagent des quantités de chaleur plus fortes; soit : +11,4 et +12,4 par chaque équivalent d'acide [1].

En tous cas, ces valeurs sont bien plus faibles que la chaleur dégagée par une réaction en apparence similaire, celle de l'acide azotique sur les carbures d'hydrogène, ou sur les phénols. Dans la série benzénique, la chaleur dégagée s'élève ainsi vers $+36^{Cal}$, pour des états comparables [2].

De là cette conséquence fondamentale que : l'énergie des composants, conservée dans les éthers azotiques proprement dits, l'emporte de beaucoup sur l'énergie conservée dans les dérivés nitrés des carbures d'hydrogène.

4. *Éthers sulfuriques.* — L'acide sulfurique dégage également des quantités notables de chaleur, soit avec l'eau, soit avec les alcools. Il forme, en s'unissant avec ces derniers, deux composés normaux, l'un neutre, l'autre acide :

$$2C^2H^6O + SO^4H^2 - 2H^2O \quad \text{et} \quad C^2H^6O + SO^4H^2 - H^2O,$$

$$\begin{matrix} C^2H^5 - O \\ C^2H^5 - O \end{matrix} \Big\rangle SO^2, \qquad \begin{matrix} C^2H^5 - O \\ H - O \end{matrix} \Big\rangle SO^2.$$

Les éthers sulfuriques neutres n'ont pas été étudiés jusqu'ici, au point de vue thermique.

Les éthers acides ne sont pas connus à l'état pur, si ce n'est dissous dans l'eau. J'en ai déterminé la chaleur de formation, en la rapportant à tous les corps dissous dans l'eau, condition qui se prête mieux au calcul des mesures expérimentales.

				Cal
CH^4O	+ SO^4H^2 dissous =	CH^4SO^4	+ H^2O...	−5,1
C^2H^6O	»	$C^2H^6SO^4$	» ...	−4,7
C^3H^8O normal	»	$C^3H^8SO^4$	» ...	−4,0
» iso.	»		» ...	−3,3
$C^4H^{10}O$ iso.	»	$C^4H^{10}SO^4$	» ...	−2,2
$C^5H^{12}O$ (ferm.)	»	$C^5H^{12}SO^4$	» ...	−0,2
$C^3H^8O^3$	»	$C^3H^8O^2SO^4$	» ...	−3,2

[1] Voir mon *Essai sur la force des matières explosives*, t. II, p. 3 et suivantes.
[2] Ce Volume, p. 527.

Toutes ces valeurs sont négatives, ainsi que celle qui représente la formation de l'éther azotique, calculée de la même manière pour l'état dissous de tous les corps (p. 568). Elles se rapprochent par là de la formation des éthers des oxacides organiques, la réaction spéciale des acides sur l'eau et l'énergie correspondante étant éliminées dans ce procédé de comparaison.

En fait, l'acide sulfurique concentré, mêlé avec les alcools purs, dégage beaucoup de chaleur, et il n'est guère douteux que ce dégagement subsisterait en tout ou en partie, si l'on pouvait tenir compte de la chaleur mise en jeu par la dissolution dans l'eau des acides éthylsulfuriques purs et analogues.

5. *Éthers des oxacides organiques.* — La chaleur de formation des éthers organiques peut être déterminée par trois procédés différents :

1° En exécutant la synthèse à froid, au moyen de l'alcool pur et anhydre et du chlorure acide : ce qui est un procédé applicable à un grand nombre d'éthers, mais non à tous;

2° En décomposant les éthers à froid par un alcali, ce qui ne réussit qu'avec un petit nombre d'éthers;

3° En comparant la chaleur de combustion des éthers avec la somme de celles de l'alcool et de l'acide générateur.

Parmi ces trois méthodes, les deux premières sont les plus sûres, parce que la chaleur mise en jeu dans la formation des éthers, étant peu considérable, risque d'être noyée dans les erreurs d'expérience, dès que les chaleurs de combustion prennent de grandes valeurs numériques.

Observons en outre que, dans des comparaisons rigoureuses, il serait nécessaire d'envisager les corps correspondants sous des états physiques comparables : ce qui n'est pas possible dans la plupart des cas; par exemple, quand il s'agit d'acides organiques cristallisés.

Les Tableaux suivants contiennent les déterminations connues. J'en ai exécuté quelques-unes, et un grand nombre reposent sur les mesures de chaleurs de combustion de M. Stohmann et de ses élèves.

Acides monobasiques normaux. — Éthers méthyliques et éthyliques.

Éthers méthyliques.			Tout gaz.	Tout liquide.	Tout dissous.
$CH^4O + CH^2O^2$ = éther + H^2O			+1,5	−0,1	−1,1
» $C^4H^8O^2$	»		»	−0,9	»
» $C^7H^6O^2$	»		»	+0,4	»
Éthers éthyliques.					
$C^2H^6O + C^2H^4O^2$	»	à 120° / à 250°	−5,5 / −0,6	−2,0	−1,8
» $+ C^4H^8O^2$	»		»	−1,2	»
» $+ C^7H^6O^2$	»		»	+1,6	»

Acides monobasiques normaux. — Éthers de divers alcools.

			Tout liquide.	Tout solide.
Éther allylacétique	C^3H^6O	$+C^2H^4O^2$	—3,9	»
Éther propylbenzoïque.........	C^3H^8O	$+C^7H^6O^2$	+1,1	»
» isobutylbenzoïque.........	$C^4H^{10}O$	»	—0,1	»
» amylbenzoïque	$C^5H^{12}O$	»	—0,9	»
» phénylbenzoïque.........	C^6H^6O liq.	»	+2,2	»
» »	» sol.	»	—0,1	»
» crésylbenzoïque	C^7H^8O sol. (ortho)	»	$-4,1+S_1$ (1)	»
» xylénylbenzoïque	$C^8H^{10}O$ sol. (ortho)	»	$-3,3+S_1$	»
» pseudocuménolbenz	$C^9H^{12}O$ sol.	»	$-0,8+S_1$	»
» thymylbenzoïque..........	$C^{10}H^{14}O$ sol.	»	+0,9	»
Éther eugénolacétique...........	$C^{10}H^{12}O^2$ liq.	»	—2,2	»
Tribenzoycine sol.............	$C^3H^8O^3$ sol.	$+3C^7H^6O^2$	»	$-3,6$ ou $-1,2\times 2$
Trilaurine solide................	»	$+3C^{12}H^{24}O^2$	»	$+5,2$ ou $+1,7\times 3$
Trimyristine solide	»	$+3C^{14}H^{28}O^2$	»	$+5,6$ ou $+1,8\times 3$
Mannite hexabenzoïque..........	»	$+6C^7H^6O^2$	»	$+11,8$ ou $+1,9\times 6$
Éther résorcyldibenzoïque......	$C^6H^6O^2$ sol.	$+2C^7H^6O^2$	»	$-6,6$ ou $-3,3\times 2$
» eugénol benzoïque	$C^{10}H^{12}O^2$	$+C^7H^6O^2$	»	$-4,1-S_1$
» isoeugénolbenzoïque.......	»	»	»	$-3,7-S_1$
» butylphénolbenzoïque. . .	»	»	»	$-4,2-S_1$

(1) S_1 chaleur de fusion du crésol, ou analogue. Pour le phénol ordinaire, $S_1=+2,3$.

Toutes ces chaleurs de réaction sont peu considérables. Elles sont négatives pour les acides gras, $C^nH^{2n}O^2$. L'acide benzoïque donne également des valeurs négatives, ou du moins très petites. Elles sont d'ailleurs voisines entre elles, aussi bien pour les alcools que pour les phénols.

Les dérivés des alcools polyatomiques, glycérine et mannite, calculés pour l'état solide de tous les corps réagissants, fournissent des chiffres positifs, mais faibles. Observons qu'il y a ici quelque incertitude, attribuable à la grandeur des chaleurs de combustion des corps qui ont servi à calculer les chaleurs d'éthérification.

Éthers des acides organiques bibasiques.

Donnons d'abord les chiffres les plus sûrs, ceux qui ont été obtenus par voie humide, en décomposant les éthers oxaliques par un alcali.

Éther méthyloxalique : $2CH^4O$ liq. + $C^2H^2O^4$ sol.	
= $C^4H^6O^4$ crist. + $2H^2O$ liq	$+1^{Cal},6$
Idem éther liquide	$-3,4$
Idem Tout corps dissous	$-2,3$ ou $-1,1 \times 2$
Éther éthyloxalique : $2C^2H^6O$ liq. + $C^2H^2O^4$ sol.	
= $C^4H^8O^4$ liq. + $2H^2O$ liq	$-3,8$
Idem Tout corps dissous	$-3,5$ ou $-1,7 \times 2$
Acide éthyloxalique diss. : C^2H^6O diss. + $C^2H^2O^4$ diss.	$-3,6$

Ces valeurs concordent avec celles relatives aux acides gras à équivalent peu élevé.

Il ne paraît pas utile de reproduire ici la liste des valeurs calculées d'après les chaleurs de combustion des éthers d'acides bibasiques, ou des éthers d'acides alcools, parce que ces valeurs résultent de la différence entre des nombres trop considérables pour qu'il soit permis d'en tirer des conclusions assurées.

On observera seulement que les éthers oxybenzoïques paraissent tous formés avec un dégagement de chaleur notable.

	Acide	
	ortho.	para.
$C^7H^6O^3$ sol. + CH^4O liq. = éther liq. + H^2O sol....	$+6,1$	$+7,4$
» + C^2H^6O liq. »	$+10,3$	$+15,4$
» + C^3H^8O liq. »	$+10,5$	$+12,6$
» + $C^4H^{10}O$ (iso) liq. »	$+4,9$	»

Il y a là, ce semble, l'indice d'une constitution spéciale.

CHAPITRE III.

ALDÉHYDES ET CONGÉNÈRES.

§ 1. — Notions générales.

J'appelle *aldéhyde* tout composé susceptible d'être formé au moyen d'un alcool, par perte d'hydrogène, et de régénérer cet alcool par fixation d'hydrogène. Quatre groupes d'aldéhydes peuvent être distingués :

1° Les *aldéhydes proprement dits,* aptes à fixer un atome d'oxygène se changeant en acide :

Carbure.	Alcool.	Aldéhyde.	Acide.
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|	|
CH^3	$C-H^2$	$C-O$	$C-O$
	\	\	\
	HO	H	HO

Les substitutions oxygénées ont lieu ici dans le dernier méthyle de la chaîne.

Les aldéhydes peuvent être monovalents, divalents, mixtes.

On les envisagera à un double point de vue : soit comme des composés complets, d'après les formules ci-dessus, qui expliquent leurs réactions par des substitutions;

Soit comme des composés incomplets, à cause de leur aptitude à fixer intégralement une molécule d'hydrogène, H^2, ou bien un atome d'oxygène, O :

$$C^2H^4O\,[-] + H^2 = C^2H^6O \text{ (alcool)};$$
$$C^2H^4O\,[-] + O = C^2H^4O^2 \text{ (acide)};$$

ou même une molécule d'eau, pour former des hydrates, à la vérité peu stables,

$$C^2HCl^3O\,[-] + H^2O = C^2HCl^3O.H^2O.$$

Le dernier point de vue est celui qui explique le mieux la tendance des aldéhydes à former des composés condensés, ou polymères, ainsi que leurs combinaisons avec les alcools et avec les acides, parallèles à celle des glycols. Ces diverses réactions doivent être examinées au point de vue thermochimique.

2° Les *acétones* ou aldéhydes secondaires, qui ne forment pas d'acides simples, par oxydation. Ces composés renferment au moins trois atomes de carbone, la substitution ayant lieu dans un résidu forménique central, c'est-à-dire en dedans des deux méthyles extrêmes : ce qui conserve la possibilité d'un alcool correspondant (alcool secondaire), mais exclut celle d'un acide (à moins qu'on n'en rattache les deux atomes d'oxygène à deux carbones distincts).

Carbure.	Aldéhyde normal.	Acétone.
CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
CH^2	CH^2	CO
|	|	|
CH^3	COH	CH^3
	Alcool normal.	**Alcool secondaire.**
	CH^3	CH^3
	|	|
	CH^2	CH.OH
	|	|
	CH^2.OH	CH^3
	Acide normal.	
	CH^3	
	|	
	CH^2	
	|	
	CO.OH	

Les acétones forment aussi des polymères et des dérivés condensés : on peut donc les envisager également comme des molécules incomplètes.

3° Les *camphres* sont des aldéhydes à caractère spécial : incomplets à un double titre, comme aldéhydes et comme dérivés d'un carbure lui-même incomplet. Le camphre ordinaire, qui en est le type, peut en effet fixer :

Soit une molécule d'hydrogène, pour se changer en alcool, comme tous les aldéhydes

$$C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{18}O,$$

substitution qui transforme CO en CH.HO;

Soit un atome d'oxygène, pour se changer en acide, comme les aldéhydes normaux

$$C^{10}H^{16}O + O = C^{10}H^{16}O^2,$$

substitution qui change H en OH dans le dernier résidu méthylique;

Soit une molécule d'eau, pour devenir acide campholique

$$C^{10}H^{16}O\,[-] + H^2O = C^{10}H^{18}O^2,$$

ce qui constitue une réaction toute spéciale aux camphres;

Soit un atome d'oxygène et une molécule d'eau, simultanément, pour devenir acide oxycampholique

$$C^{10}H^{16}O\,[-] + O + H^2O = C^{10}H^{18}O^3,$$

réaction qui exprime à la fois une substitution et une addition;

Soit trois atomes d'oxygène, pour devenir acide camphorique, réaction semblable à la précédente et qui exprime à la fois une substitution et une addition

$$C^{10}H^{16}O\,[-] + O^3 = C^{10}H^{16}O^4.$$

Tout ceci doit être étudié au point de vue thermochimique.

4° Les *quinons* sont des composés dérivés de l'un des phénols divalents isomères, tel que l'hydroquinon, $C^6H^6O^2$. Ce corps perd deux atomes d'hydrogène, pour devenir quinon, et il les reprend, en subissant la métamorphose inverse. Les quinons forment un groupe nombreux et important; mais la thermochimie de leurs réactions est à peine ébauchée.

Voici les données thermiques observées jusqu'à présent dans l'étude des aldéhydes.

§ 2. — Formation des aldéhydes au moyen des alcools.

Nous allons donner d'abord les nombres relatifs à la transformation d'un aldéhyde en alcool par hydrogénation; ce qui répond, en changeant le signe, à la réaction inverse par laquelle nous avons défini les aldéhydes

$C^nH^{2p}O + H^2 = C^nH^{2p+2}O$, dégage............... $+Q$

$C^nH^{2p+2}O - H^2 = C^nH^{2p}O$, dégage............... $-Q$

On aurait d'ailleurs, en rapportant la réaction d'oxydation à l'alcool,

$$C^nH^{2p+2}O + O = C^nH^{2p}O + H^2O, \text{ dégage} \ldots\ldots\ +69-Q$$

I. — Aldéhydes proprement dits.

1° *Série forménique.*

	Tous gaz.	Aldéhyde et alcool liquides.	Aldéhyde et alcool dissous.
$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$......	+8,7	+12,8	+12,3
$C^5H^{10}O + H^2 = C^5H^{12}O$......	»	+17,3	»

D'après les formules générales des chaleurs de formation des alcools et des aldéhydes par les éléments, on aurait pour la réaction ci-dessus :

$$55,1+7,3n-(45,7+5,7n)=+9,4+1,6n;$$

c'est-à-dire que la chaleur dégagée croîtrait de $+1^{Cal},6$, lorsqu'on passe d'une série à la série homologue supérieure.

2° *Série benzénique.* — Entre l'alcool et l'aldéhyde benzylique :

$$C^7H^6O + H^2 = C^7H^8O \ldots\ldots\ +15,4$$

valeur un peu plus faible que le chiffre calculé pour l'alcool correspondant, $C^7H^{16}O$.

3° *Aldéhydes polyvalents.* — Pour le glyoxal, aldéhyde bivalent, comparé au glycol :

$$C^2H^2O^2 \text{ sol.} + 2H^2 = C^2H^6O^2 \text{ liq} \ldots\ldots\ +27^{Cal},1 \text{ ou } +13,5\times 2$$

Ce chiffre deviendrait $+27,1+S$, en tenant compte de la chaleur de fusion du glyoxal. Il est à peu près double de la chaleur d'hydrogénation de l'aldéhyde éthylique.

4° *Aldéhydes phénols.* — On a encore, pour l'aldéhyde salicylique, changé en saligénine (alcool-phénol),

$$C^7H^6O^2 \text{ liq.} + H^2 = C^7H^8O^2 \text{ sol} \ldots\ldots\ +30^{Cal},6$$

valeur beaucoup plus forte que les précédentes, même en retranchant la chaleur de solidification de l'alcool.

5° *Sucres.* — Au contraire, dans la série des sucres, qui sont des alcools-aldéhydes, tous pris solides,

Arabinose, $C^5H^{10}O^5 + H^2$.................. $+14^{Cal},7$
Glucose, $C^6H^{12}O^6 + H^2$.................. $+17^{Cal},7$

ce qui rentre dans les valeurs des aldéhydes et alcools de la série grasse.

II. — Acétones.

	Tous gaz.	Acétone et alcool liquides.	Tous dissous.
$C^3H^6O + H^2 = C^3H^8O$ (iso).............	+12 env.	+14,3	+17,4
$C^8H^{16}O + H^2 = C^8H^{18}O$ (alcool caprylique).	»	+18,7	»

Ces valeurs sont analogues à celles des aldéhydes normaux ; peut-être un peu plus fortes.

III. — Camphre.

$C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{18}O$. Alcool et aldéhyde solides....... $+17^{Cal},0$

Cette valeur est normale, par rapport aux aldéhydes.

IV. — Quinon.

$C^6H^4O^2 + H^2 = C^6H^6O^2$. Phénol et quinon solides.......... $+40^{Cal},3$

Ce chiffre, beaucoup plus fort que les précédents, répond à la diversité des séries et des constitutions. On peut le rapprocher du gros chiffre, +30,6, observé avec l'aldéhyde salicylique (p. 577), lequel représente aussi une fonction double, alcool et phénol.

§ 3. — Formation d'un aldéhyde au moyen d'un autre aldéhyde, par hydrogénation.

Il n'existe pas de cas où l'on possède toutes les données expérimentales; mais on peut y suppléer pour quelques cas, et il semble intéressant de les donner :

Aldéhyde crotonique C^4H^6O liq. (par les éléments)............ $+41^{Cal},9$

L'aldéhyde C^4H^8O répondant à peu près à +68,6, la fixation de H^2 sur l'aldéhyde crotonique dégagerait dès lors : $+26^{Cal},7$.

Pour l'hydrogénation des carbures correspondants de la série grasse, tels que C^6H^6, on a trouvé + 39,9; pour l'hydrogénation des alcools correspondants, tels que C^3H^6O : +31,4.

La chaleur dégagée par la fixation de l'hydrogène, sans changement de fonction, va donc en diminuant, lorsqu'on passe du carbure à l'alcool, puis à l'aldéhyde. Ajoutons qu'elle diminue encore,

lorsqu'on passe à l'acide; en effet, entre les acides butyrique, $C^4H^8O^2$, et crotonique, $C^4H^6O^2$, l'écart tombe à $+23^{Cal},1$.

Il semble dès lors que l'hydrogène fixé perde une dose de plus en plus faible d'énergie, à mesure qu'on s'élève dans la série des fonctions : je parle des corps renfermant un même nombre d'atomes de carbone, sur lesquels s'opère la fixation.

Parmi les acétones, au point de vue de l'hydrogénation, on pourrait citer le cas suivant :

Acétone mésitique, $C^6H^{10}O$ liq. formation par les éléments........ $+64,7$

Or, si ce corps $+H^2$ fournissait un acétone, $C^6H^{12}O$, ce dernier devrait répondre, d'après la formule générale de la page 577, à $+83,4$. La valeur $+18,7$ représente l'écart entre ces deux nombres; écart un peu plus faible que le nombre signalé plus haut pour l'aldéhyde crotonique : $+26,7$.

Poursuivons ces comparaisons : on peut envisager encore une relation d'hydrogénation entre le camphre, $C^{10}H^{16}O$, et l'aldéhyde de la série grasse normale, $C^{10}H^{20}O$ (supposé solide) : la différence calculée serait $+26$ environ. Avec l'acétone isomère de la série grasse, on aurait $+29,5$ environ. Observons que ces valeurs répondraient à la fixation de $2H^2$, ce qui fait $+13$ à $+14^{Cal}$ par molécule d'hydrogène, H^2, fixée sans changement de fonction.

De tels chiffres sont voisins de la moitié de celui trouvé pour la fixation d'une seule molécule, H^2, sur l'aldéhyde crotonique; c'est-à-dire que l'hydrogène dégagerait moitié moins de chaleur en se fixant sur le camphre que sur un aldéhyde normal. Mais il convient d'observer que cette fixation, telle qu'elle est évaluée ici, répondrait à une transformation de plus : celle du générateur cyclique du camphre dans un carbure normal de la série grasse non saturé, $C^{10}H^{16}$; transformation qui répond à la rupture de l'anneau cyclique, laquelle représente un travail spécial et par conséquent une absorption de chaleur (ce Volume, p. 278). Si l'on en tient compte, on reconnaît que les phénomènes thermiques demeurent ici en définitive dans l'ordre de grandeur relative qui convient.

§ 4. — Formation des acides au moyen des aldéhydes par oxydation.

Cette formation n'a lieu qu'avec les aldéhydes proprement dits. Elle résulte de la fixation d'un atome d'oxygène, équivalente à une transformation du groupe COH en COOH (*voir* p. 574). On peut

l'envisager aussi comme un phénomène d'addition, répondant à la saturation par l'oxygène d'une molécule incomplète (p. 574).

(p. 574)

Voici les chiffres mesurés.

Aldéhydes monovalents.

	État : gaz normaux.	Acide et aldéhyde liquides.	Acide et aldéhyde solides.
$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$	+56,1	+60,1	»
$C^5H^{10}O + O = C^5H^{10}O^2$	»	+60,4	»
$C^4H^6O + O = C^4H^6O^2$	»	+63,8	»
$C^7H^6O + O = C^7H^6O^2$	»	+66,5	»
$C^{10}H^{16}O + O = C^{10}H^{16}O^2$ .... (Camphre.) (Acide camphique.)	»	»	+48,8

Ces valeurs sont à peu près les mêmes pour les acides gras et pour l'acide benzoïque; sauf une tendance sensible à un petit accroissement, corrélatif de l'accroissement du poids moléculaire.

Pour le camphre on trouve une valeur moindre, attribuable à sa constitution spéciale. On sait, d'ailleurs, que l'oxydation du camphre est plus difficile que celle des aldéhydes de la série grasse.

Le camphre donne lieu, en outre, par une oxydation limitée également à un atome d'oxygène, à d'autres composés, appartenant à la famille des olides, c'est-à-dire à des anhydrides des acides $C^{10}H^{18}O^3$, anhydrides isomériques avec l'acide camphique. Or ces olides ont une chaleur de formation plus forte que leur isomère : de $+14^{Cal},7$, par exemple, pour l'acide ci-dessus. Ce résultat est, en réalité, la somme de trois effets, savoir : l'oxydation du camphre, l'hydratation simultanée des produits, laquelle tend à produire un acide alcool, $C^{10}H^{18}O^3$, et la perte d'eau, H^2O, qui change cet acide en anhydride (olide).

Aldéhydes bivalents.

Glyoxal :	$C^2H^2O^2$ sol. + $O = C^2H^2O^3$(ac. oxygl.) sol.	+ 45,6
Glyoxal. (Deux fois aldéhyde.) :	$C^2H^2O^2$ sol. + $O^2 = C^2H^2O^4$(ac. oxal.) sol..	+112,5 ou +56,2 × 2
Ald. salicylique : (Aldéhyde phénol, dérivé d'un alc. phénol.)	$C^7H^6O^2$ liq. + $O = C^7H^6O^3$(ac. salic.) sol.	+ 72,6 (1)
Furfurol :	$C^5H^4O^2$ liq. + $O = C^5H^4O^3$(ac. pyrom.) sol.	+ 66,0 (2)

(1) Ce chiffre devrait être diminué de 3^{Cal} ou 4^{Cal}, chaleur de solidification de l'aldéhyde $C^7H^6O^2$, pour rendre l'état physique de l'acide et celui de l'aldéhyde comparables.

(2) *Idem.*

Les deux premiers nombres peuvent être comparés à l'oxydation des aldéhydes monovalents normaux : ils sont plus faibles, le premier surtout.

Le dernier se rapprocherait de ceux des aldéhydes normaux, si l'on en retranchait la chaleur de solidification du furfurol. Il en est de même pour l'oxydation de l'aldéhyde salicylique, quoiqu'elle surpasse un peu celle de l'aldéhyde benzoïque, rapporté à des états physiques similaires de l'acide et de l'aldéhyde.

§ 5. — Formation des acides au moyen des aldéhydes, par hydratation.

On ne connaît les mesures thermiques que pour deux exemples de cette réaction : l'un est relatif au camphre, l'autre au glyoxal; les valeurs sont à peu près les mêmes :

$C^{10}H^{16}O$ sol. + H^2O sol. = $C^{10}H^{18}O^2$ sol......... +4,1
$C^2H^2O^2$ sol. + H^2O sol. = $C^2H^4O^3$ sol......... +4,7

§ 6. — Condensation des aldéhydes. — Polymérie.

I. *Aldéhydes proprement dits.* — Le caractère incomplet des aldéhydes se manifeste surtout par leur aptitude à la réunion de plusieurs molécules en une seule : cette réunion est, tantôt une simple polymérisation, accompagnée souvent par un changement de fonction; tantôt une combinaison véritable de deux molécules, identiques ou différentes, avec perte d'eau.

Passons en revue les valeurs thermiques, relatives à ces différents phénomènes.

1° L'aldéhyde méthylique forme, par ses condensations successives, des alcools-aldéhydes, $C^nH^{2n}O^n$, qui sont une fois aldéhyde et $(n-1)$ fois alcool. C'est ainsi que se constituent les sucres, dont M. Fischer a réalisé la synthèse. Or la chaleur de formation de l'aldéhyde méthylique est égale à $+40^{Cal},4$ dans l'état dissous, et voisine de 25^{Cal} dans l'état gazeux : ces chiffres sont plus faibles que ceux qui résulteraient de la formule donnée à la page 588; soit, dans l'état liquide, $+51^{Cal},4$. Ainsi, le premier terme de la série aldéhydique, $C^nH^{2n}O$, offre une anomalie analogue à celle de l'acide formique, CH^2O^2, comparée aux autres acides $C^nH^{2n}O^2$. L'aldéhyde méthylique est d'ailleurs le plus simple des hydrates de carbone et son dédoublement en eau et carbone, $C + H^2O$, dégagerait sous forme dissoute $+28^{Cal},6$; réserve d'énergie qui se retrouve dans les produits condensés dérivés de cet aldéhyde, tels

que les sucres. Elle diminue d'ailleurs de 10^{Cal} environ, par molécule intervenant dans la condensation. Ainsi :

5 CH^2O dissous = $C^5H^{10}O^5$ xylose dissous, dégagerait.	$+53^{Cal},4 - D$(1) ou $\left(10,7 - \frac{D}{5}\right)5$
6 CH^2O dissous = $C^6H^{12}O^6$ glucose dissous	$+58,0$ ou $+9,7 \times 6$
7 CH^2O dissous = $C^7H^{14}O^7$ glucoheptose dissous.....	$+76,4 - D$ ou $\left(10,9 - \frac{D}{7}\right)7$

De là résulte encore la progression suivante, pour les hydrates de carbone solides, d'un ordre élevé :

		Chaleur de formation.
Arabinose et xylose..............	$C^5H^{10}O^5$	$+258,8$ ou $+51,2\times5$ $+255,8$ ou $+51,2\times5$
Glucose et isomères.............	$C^6H^{12}O^6$	de $+302,6$ ou $+50,4\times6$ à $+309,9$ ou $+51,6\times6$
Glucoheptose....................	$C^7H^{14}O^7$	$+359,2$ ou $+51,2\times7$

Ce sont là des relations aussi régulières que pour la condensation polymérique de l'acétylène (ce Volume, p. 487); la formation des polymères d'aldéhydes répondant également à des pertes d'énergie notables, depuis l'aldéhyde méthylique, quoique bien moins considérables que dans la formation des polymères de l'acétylène. La différence est liée avec cette circonstance que la formation des polymères d'aldéhyde ne donne lieu à aucune saturation interne, ou liaison cyclique, dans la molécule polymérisée; tandis que l'accumulation de ces liaisons caractérise les polyacétylènes.

2° L'aldéhyde éthylique, C^2H^4O, produit, par une condensation semblable, un aldéhyde-alcool, l'aldol,

Aldol............................ $C^4H^8O^2 = 2C^2H^4O$

Mais la réaction présente un tout autre caractère thermochimique.

Soient, en effet, deux molécules d'aldéhyde liquide, formant l'aldol liquide :

Chaleur absorbée.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3 & COH \\ | & | \\ CHOH & - CH^2 \end{matrix} \qquad -7^{Cal},9$$

Ici il y a un gain d'énergie, représenté par la valeur absolue de $-7^{Cal},9$, dans la formation du dérivé. Il est attribuable sans doute à

(1) D chaleur de dissolution du xylose.

ce qu'une fonction aldéhydique se change en fonction alcoolique. Cette absorption de chaleur constitue un gain faible, circonstance qui explique la nécessité d'une réaction simultanée pour opérer la transformation. Si l'on rapportait les phénomènes à l'état gazeux, la différence, c'est-à-dire la chaleur absorbée, se rapprocherait de zéro, en raison de la condensation résultant de la réduction de deux molécules en une seule.

Il existe aussi deux polymères de l'aldéhyde éthylique, à formule triplée,

$$C^6H^{12}O^3 = 3C^2H^4O,$$

Métaldéhyde solide (chaleur de formation par les éléments)	+174,0 ou +58,0×3
Paraldéhyde liquide	+166,6 ou +55,5×3

Mais les fonctions de ces polymères sont mal connues. En tous cas, la variation d'énergie est minime dans la polymérisation de l'aldéhyde; ces chiffres ne surpassant pas beaucoup la chaleur de formation de l'aldéhyde (+53,1).

3° On doit rattacher à l'aldol, $C^4H^8O^2$, alcool-aldéhyde, l'aldéhyde crotonique, C^4H^6O, aldéhyde simple, qui en diffère par les éléments de l'eau,

$$C^4H^8O^2 = C^4H^6O + H^2O.$$

Aldol.	Produits.	
+106,3	+41,9 + 69,0 = +110,9;	tous corps liquides.

D'après ces chiffres, la déshydratation de l'aldol répond à un dégagement de chaleur, soit $4^{Cal},9$ pour l'état liquide. Mais, si on le rapportait à l'état gazeux, ce chiffre deviendrait probablement négatif, à cause du changement du nombre des molécules.

4° La benzoïne solide dérive de 2 molécules d'aldéhyde benzylique liquide : $C^{14}H^{12}O^2 = 2C^7H^6O$; elle est comparable à l'aldol. Or, l'aldéhyde benzylique possède une chaleur de formation par les éléments égale à +25,4; la benzoïne : +61,7 — S; dès lors la réaction, rapportée à l'état liquide, dégage : +10,9 — S.

Il y a ici un dégagement de chaleur sensible, comme pour l'aldol.

Développons cette comparaison entre les alcools-aldéhydes, envisagés dans leurs réactions parallèles : elle est d'autant plus intéressante qu'elle fournit une première indication, relative aux réactions analogues des sucres.

(1) L'aldol fixe un double atome d'hydrogène, H^2, pour forme un glycol.

Chaleur dégagée, état liquide.

$$\begin{array}{ll} CH^3 & CH^2OH \\ | & | \\ CHOH - & CH^2 \end{array} \quad +20^{Cal} \text{ environ.}$$

Or l'aldéhyde valérique, en fixant H^2, pour former un alcool monovalent, dégage +17,3.

Avec les sucres, on a trouvé de 15^{Cal} à 18^{Cal} (p. 577).

(2) L'aldol fixe aussi un atome d'oxygène, O, en formant un acide oxybutyrique

Chaleur dégagée.

$$\begin{array}{ll} CH^3 & COOH \\ | & | \\ CHOH - & CH^2 \end{array} \quad +74,9.$$

Cette valeur est un peu plus forte que celle qui répond au changement de l'aldéhyde éthylique en acide acétique ($+60^{Cal}$).

(3) Enfin, le changement de l'isobutylène liquide en aldol liquide (alcool-aldéhyde)

$C^4H^8 + O^2 = C^4H^8O^2$, dégagerait environ....... $+98^{Cal}$;

chiffre qui répond sensiblement à la somme des deux réactions suivantes, où la correspondance des états physiques est observée :

$C^2H^4 + O = C^2H^4O$, tous gaz..................	+ 65,7
$C^2H^6 + O = C^2H^6O$, tous gaz.................	+ 36,5
	+102,2

Passons à la benzoïne. Soient deux molécules d'aldéhyde benzylique (liquide) formant la benzoïne (solide) ([1])

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ COH \end{array} + \begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ COH \end{array} = \begin{array}{ll} C^6H^5 & COH \\ | & | \\ CHOH - & C^6H^4 \end{array} \quad \text{dégage } +10,9,$$

ou plutôt, pour l'état solide, $+10,9 - 2S_1$,

S_1 étant la chaleur de solidification de l'aldéhyde benzylique.

(1) La benzoïne fixe H^2, pour se changer en glycol stilbénique, dont la chaleur de formation est inconnue,

$$\begin{array}{ll} C^6H^5 & CH^2OH \\ | & | \\ CHOH - & C^6H^4 \end{array} .$$

([1]) On a écrit ici les formules d'une façon un peu différente de celles qui ont été proposées par divers auteurs, afin d'en montrer le parallélisme avec l'aldol.

(2) Elle fixe aussi un atome d'oxygène, O, en formant l'acide benzylique ou diphénylglycollique, solide :

Chaleur dégagée.

$$\begin{matrix} C^6H^5 & COOH \\ | & | \\ CHOH - & C^6H^4 \end{matrix} \qquad +53,4;$$

cette valeur est inférieure à la chaleur dégagée dans la formation de l'acide acétique par l'aldéhyde, et elle présente, par rapport à la formation de l'acide oxybutyrique par l'aldol, un écart en moins de $21^{Cal},5$. Or, cet écart est corrélatif de celui qui existe entre les formations parallèles de l'aldol et de la benzoïne, par les aldéhydes correspondants; soit, d'après ce qui précède : $7,9 + 10,9 = 18^{Cal},8$, dégagées en plus par la benzoïne et qui, dès lors, se retrouveront en moins dans la réaction ultérieure.

(3) Enfin la transformation du stilbène solide, $C^{14}H^{12}$, en benzoïne solide, est similaire avec celle du butylène en aldol

$C^{14}H^{12} + O^2 = C^{14}H^{12}O^2$ dégage............... $+109,8$

Or ce chiffre surpasse de 12^{Cal} environ la chaleur de la réaction parallèle du butylène. L'écart devrait être accru de la chaleur de fusion du stilbène; son signe et sa valeur absolue sont d'accord avec les considérations précédentes.

Ainsi, le parallélisme des réactions se traduit par des phénomènes thermiques analogues; mais avec des différences également parallèles, et qui tiennent à celles des séries génératrices.

5° Indiquons encore la condensation polymérique, par laquelle l'aldéhyde salicylique se change en parasalicyle, avec séparation d'eau

$2\,C^7H^6O^2$ liq. $= C^{14}H^{10}O^3$ sol. $+ H^2O$ liq., dégage... $+24^{Cal},9$

ainsi que la réaction plus complexe, en vertu de laquelle le furfurol se transforme en une matière noire et insoluble.

$3C^5H^4O^2 = C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$.................. $-4,8$;

cette valeur ne surpasse guère les erreurs d'expérience.

II. *Acétones.* — Les acétones donnent lieu à des phénomènes de condensation, comme les aldéhydes. Nous ne pouvons signaler de relations thermiques que pour un petit nombre de cas, lesquels ne représentent pas la formation des polymères, mais la combinaison

de deux molécules acétoniques avec perte d'eau : réaction comparable à celle des éthers, parce que le nombre des molécules ne change pas. Telle est la transformation de l'acétone ordinaire en acétone mésitique :

Acétone mésitique....	$C^3H^6O + C^3H^6O = C^6H^{10}O + H^2O$,
Pour l'état liquide....	$2 \times 66,3 = +132,6 \mid +64,76 + 9,0 = +133,7$

Cette transformation répond donc à un phénomène thermique très faible et douteux : +1,1 ; de même que la formation des éthers composés. Elle rentre en réalité dans le paragraphe suivant.

§ 7. — Combinaison entre les aldéhydes.

Deux aldéhydes peuvent se combiner, ce qui arrive dans la synthèse de l'aldéhyde cinnamique. On a, tous les corps liquides,

$$C^2H^4O + C^7H^6O = C^9H^8O + H^2O \ldots\ldots \quad -1,7$$
$$57,1 + 25,4 = +82,5 \mid 11,8 + 69,0 = +80,8.$$

Le phénomène thermique est presque nul.

Les acétones et les aldéhydes s'unissent entre eux de la même manière :

Benzalacétone	$C^3H^6O + C^7H^6O = C^{10}H^{10}O + H^2O$
Produits liquides.....	$66,3 + 25,4 = 91,7 \mid +25,5 + 69,0 = +94,5$
Chaleur dégagée.....	+2,8

§ 8. — Transformation des aldéhydes en carbures d'hydrogène.

Les aldéhydes et les acétones peuvent être changés, par voie directe ou indirecte, en carbures d'hydrogène, avec séparation d'eau.

Aldéhyde éthylique	: C^2H^4O liq. = C^2H^2 gaz. + H^2O liq.	−46,2
Aldéhyde propylique	: C^3H^6O liq. = C^3H^4 gaz. + H^2O liq.	−46,4 env.
Acétone :	»	−49,9

Ces valeurs sont voisines entre elles, mais très différentes des chiffres relatifs à la déshydratation des alcools :

C^2H^6O liq. = C^2H^4 gaz. + H^2O liq	−15,5
$C^2H^6O^2$ liq. = C^2H^2 gaz. + $2H^2O$ liq	−32,4 ou −16,2×2
C^3H^6O (alcool allylique) liq. = C^3H^4 gaz. + H^2O liq.	−16,3

L'écart thermique est de 30^{Cal} pour les aldéhydes : de $33^{Cal},5$ pour les acétones, c'est-à-dire un peu plus forte.

De là résulte une conséquence importante, qui correspond à la différence des chaleurs de formation par les éléments des alcools, des aldéhydes et des acétones : à savoir que *l'hydratation des carbures d'hydrogène,* si elle n'est pas accomplie dans des conditions extrêmement ménagées, *produira un aldéhyde de préférence à un alcool;* ce dernier pouvant se produire d'abord, mais se transformant aussitôt, de façon à passer inaperçu dans la suite de la réaction. *L'hydratation d'un carbure d'hydrogène produira* également, toutes choses égales, *un acétone de préférence à un aldéhyde,* sans qu'il y ait d'ailleurs ici de transformations successives.

C'est en raison de ces conditions thermiques, ignorées jusqu'à présent, que l'hydratation de l'acétylène produit dans certains cas l'aldéhyde, au lieu d'alcool vinylique, et celle de l'allylène, l'acétone, au lieu de l'alcool isoallylique : il en est ainsi parce que les hydrates alcooliques de ces deux carbures sont moins stables que les aldéhydes et les acétones isomériques, dans les conditions ordinaires.

On sait que la même chose arrive, précisément pour les mêmes raisons, dans la déshydratation partielle du glycol : les agents communs de déshydratation produisant l'aldéhyde, de préférence à l'éther glycolique isomère, lequel se transformerait à mesure, s'il pouvait prendre naissance.

En effet, cette dernière différence dans les réactions s'explique par les mesures thermiques, d'après lesquelles

$C^2H^6O^2$ glycol liq. = C^2H^4O éther glycoliq. liq. + H^2O liq. absorbe .	$-19,0$
$C^2H^6O^2$ glycol liq. = C^2H^4O aldéhyde liq. + H^2O liq. dégage.......	$+13,8$

On voit que la chaleur de formation de l'éther glycolique est inférieure de $32^{Cal},8$ à celle de l'aldéhyde. C'est d'ailleurs, à la valeur absolue près, le même écart signalé plus haut (p. 552) entre les aldéhydes et les alcools isomères.

§ 9. — Homologie, isologie, isomérie.

I. Aldéhydes proprement dits.

La chaleur de formation du premier terme, l'aldéhyde méthylique, CH^2O, est de $+40^{Cal},4$ pour le corps dissous, de $+25^{Cal}$ environ pour le corps gazeux. Mais ce premier terme de la série est exceptionnel. En général, on peut admettre pour la chaleur de

formation d'un aldéhyde liquide, $C^nH^{2n}O$, la formule :

$$+45,7 + 5,7 \times n,$$

le chiffre 5,7 représentant l'accroissement homologue moyen (*voir* Carbures, p. 492, 495; alcools : +7,3 et 5,5, p. 548, etc.).

En effet

1° Série forménique.	Formation par les éléments. État gazeux.	Formation par les éléments. Liquide.	Différence.
Aldéhyde éthylique C^2H^4O...	+51,1	+57,1	+17,2 = +5,7 × 3.
Aldéhyde valérique $C^5H^{10}O$..	»	+ 4,37	

2° Série benzénique.

Aldéhyde benzylique C^7H^6O liq...	(par les éléments)	+25,4
Aldéhyde cinnamique C^9H^8O liq...	»	+11,8

Entre l'aldéhyde éthylique et l'aldéhyde benzylique liquides (C^6H^5 substitué à CH^3), l'écart est : +31,7.

Or, entre l'éthane et le toluène gazeux, nous avons trouvé un écart : +28,7.

Entre l'alcool éthylique et l'alcool benzylique, liquides : +29,1.

Entre l'acide acétique et l'acide benzoïque, solides : +25,5.

Tous ces nombres sont du même ordre de grandeur :

La moyenne serait $+29^{Cal}$ environ, pour C^6H^5 substitué à CH^3, et par conséquent +23,5 environ pour C^6H^5 substitué à H.

Entre les aldéhydes benzylique et cinnamique, pour une différence C^2H^2, on trouve, d'autre part : $+13^{Cal},6$, et entre les acides correspondants : +12,9. C'est à peu près le même chiffre.

Nous ne connaissons pas d'autres termes de comparaison.

Il n'existe non plus aucune donnée thermique connue, relative à l'isomérie entre les aldéhydes proprement dits, tels que l'aldéhyde butylique normal et l'aldéhyde isobutylique, par exemple, ou bien les divers aldéhydes oxybenzoïques.

II. Acétones.

1° *Homologie :*

		Formation par les éléments; composé liquide.	Différence.
Acétone diméthylique (ordin.)	C^3H^6O.....	+66,3	13,3 ou +6,6 × 2
» diéthylique	$C^5H^{10}O$.....	+79,6	9,7 ou +4,8 × 2
» dipropylique	$C^7H^{14}O$.....	+89,3	

On aurait dès lors pour la chaleur de formation d'un acétone normal, c'est-à-dire dérivé de 2 molécules du même carbure, en moyenne

$$49,2 + 5,7n.$$

Cette valeur est un peu plus forte que pour les aldéhydes normaux : ce qui correspond avec la difficulté plus grande que l'on rencontre pour former des produits d'addition avec les acétones.

2° *Isomérie:* Dans la série même des acétones, les corps isomères paraissent offrir des chaleurs de formation sensiblement différentes, suivant leur constitution :

Acétone œnanthique	$C^7H^{14}O$	+80,5	16,9
» diisopropylique	»	+97,4	

Mais il conviendrait de vérifier si les corps étudiés étaient absolument purs. En effet, l'acétone méthylhexylique, $C^8H^{16}O$, répond à +94,6; ce qui ferait +14,1 pour la différence homologue avec l'acétone œnanthique, différence qui semble excessive.

3° Substitution phénylée :

Acétophénone C^8H^8O ou $CH^3 - CO - C^6H^5$ liq. (par les éléments).. +41,9

Ce corps, comparé à l'acétone ordinaire, fournit une différence de $+24^{Cal},4$ pour la substitution du phényle au méthyle, C^6H^5 à CH^3. C'est à peu près le même chiffre que pour les acides acétique et benzoïque; mais cette valeur est sensiblement plus faible que la différence entre les aldéhydes correspondants (+31,7):

Benzophénone : $C^{13}H^{10}O$ ou $C^6H^5 - CO - C^6H^5$
(par les éléments) état sol. . $+11^{Cal},8$ liq. $+ 7^{Cal},4$

La seconde substitution du méthyle au phényle répond ici à +34,5 : ce qui donne une valeur plus voisine de la précédente.

III. Camphres.

Dans l'état de nos connaissances actuelles, nous n'avons à comparer que les isoméries des camphres.

Au point de vue des pouvoirs rotatoires :

$C^{10}H^{16}O$ sol. droit ou gauche. Chaleur de formation ..	+80,3
» inactif	+80,8



Ce sont des valeurs sensiblement identiques.

Rappelons enfin l'isomérie, fort obscure jusqu'ici, du carvol et du carvacrol. Leur formation par les éléments dégage :

Carvol liq. $C^{10}H^{14}O$... +51,3; carvacrol liq. $C^{10}H^{14}O$... +71,2

La différence thermique répondrait au changement d'un alcool, ou d'un éther, en un phénol plus stable.

§ 10. — Isomérie des aldéhydes avec les autres fonctions.

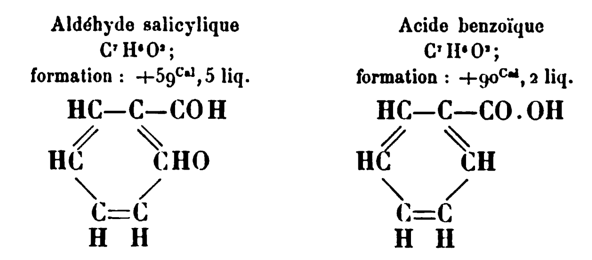
L'isomérie des aldéhydes et des acétones vient d'être examinée. Leur isomérie avec les alcools l'a été également plus haut. Rappelons seulement celle de l'alcool allylique avec l'aldéhyde propylique et l'acétone. Voici les chaleurs de formation de ces trois corps liquides par les éléments :

Alcool allylique.	Aldéhyde propylique.	Acétone.
+47,2	+64,0 env.	+66,3

chiffres dont la progression répond à celle des fonctions et de la stabilité relative des composés.

L'isomérie entre les acides et les aldéhydes peut exister pour deux cas, savoir les aldéhydes polyatomiques et les anhydrides. Voici les faits connus au point de vue thermique.

Aldéhydes polyatomiques.



Le changement isomérique d'un aldéhyde phénol en acide dégagerait ici : $+32^{Cal},4$.

L'aldéhyde complexe méthylprotocatéchique, $C^8H^8O^3$, solide, a une chaleur de formation : +115,7. Or, il est isomère avec l'acide méthylparaoxybenzoïque (chaleur de formation +135,2), ainsi

qu'avec de nombreux acides, dérivés de la benzine par des voies différentes, et dont la chaleur de formation varie, suivant leur constitution, de +135 à +152. Il serait trop long de discuter ici en détail ces diverses constitutions; il suffira de remarquer que la transformation de cet aldéhyde en l'un quelconque des acides isomères dégage toujours de la chaleur; depuis $+20^{Cal}$ jusqu'à $+35^{Cal}$.

Anhydrides.

Glyoxal sol. formation par les éléments +85,2	Anhydride glycollique sol. +90,2
$C^2H^2O^2$.	$C^2H^2O^2$.
COH | COH	CH^2 \\ | > O CO /

Le changement du premier composé dans le second répond à un dégagement de $+5^{Cal},0$.

On aurait aussi à envisager l'isomérie des aldéhydes avec les éthers; mais je ne connais pas d'exemple pour lequel on possède les valeurs thermiques convenables.

§ 11. — Dérivés divers des aldéhydes.

1. Les aldéhydes, acétones, camphres, quinons, offrent des dérivés nombreux et intéressants; mais l'étude thermique de la plupart de ces corps n'est pas faite. Elle offrirait sans doute des circonstances très importantes pour la prévision et l'interprétation des phénomènes, ainsi que le montrent les indications données dans les paragraphes précédents.

Voici cependant quelques réactions réelles, dont il serait facile de multiplier les exemples, en théorie et même en pratique. On a fait les calculs, de façon à maintenir la correspondance des états physiques.

1° *Synthèse des acides alcools :*

$CH^2O^2 + C^2H^4O = C^3H^6O^3$ (ac. lactique), tous corps liq.... $+8^{Cal},8$
+101,5 + 57,1 = + 158,6 | +167,4

$CH^2O^2 + C^7H^6O = C^8H^8O^3$ (ac. phénylglycollique) sol...... +12,7—S(1)
+101,5 + 25,4 = + 126,9 | +139,6

(1) S, chaleur de solidification de l'acide.

2° *Décomposition des acétones en acide et carbure d'hydrogène :*

C^3H^6O liq. + H^2O gaz. = $C^2H^4O^2$ liq. + CH^4 gaz. . . . . +11,7
+66,3 + 58,1 = 124,4 | +117,2 + 18,9 = 136,1
C^8H^8O (acétophénone) liq. + H^2O gaz. = $C^7H^6O^2$ liq. + CH^4 gaz. . . . +10,8
+41,9 + 58,1 = + 100,0 | +91,9 + 18,9 = + 110,8
$C^{13}H^{10}O$ sol. + H^2O sol. = $C^7H^6O^2$ sol. + C^6H^6 sol . . . . +10,2
+11,8 + 70,4 = + 82,2 | +94,2 — 1,8 = + 92,4

3° *Dédoublements du glucose :*

$C^6H^{12}O^6$ dissous = $2C^3H^6O^3$, ac. lactique dissous. . . . . +34,0
$C^6H^{12}O^6$ dissous = $3C^2H^4O^2$, ac. acétique dissous. . . . . +51,8
$C^6H^{12}O^6$ dissous = $C^5H^8O^3$, ac. lévuliq. diss. + CH^2O^2 diss. + H^2O. . +36,7
$C^6H^{12}O^6$ dissous = $C^4H^8O^2$, ac. butyrique diss. + $2CH^2O^2$ diss. . . . . +32,2
$C^6H^{12}O^6$ dissous = $2C^2H^6O$ diss. + $2C^2O^4$ gaz. . . . . +33,0

Le glucose et les composés aldéhydiques, en général, sont des molécules éminemment mobiles et susceptibles de se scinder facilement, dès le voisinage de la température ordinaire, en plusieurs sens différents. C'est ce que montre déjà le double caractère des aldéhydes fonctionnant, tantôt par substitution à la façon des composés saturés; tantôt par addition à la façon des composés incomplets (p. 574). Leurs atomes constituants d'hydrogène et d'oxygène oscillent entre plusieurs centres de carbone [1], de telle sorte que la réaction qui s'accomplit dépend de l'agent déterminant mis en jeu et des combinaisons transitoires dont il devient l'intermédiaire.

4° L'étude des acides acétoniques devrait trouver ici sa place et fournir des réactions aussi variées qu'intéressantes à l'appui de ces idées; mais les données thermiques connues sont insuffisantes pour permettre de l'aborder. On dira quelques mots de l'acétylacétone et des dérivés acétylés dans le Chapitre consacré aux acides.

§ 12. — Dérivés des aldéhydes par substitution.

1. Les seuls dérivés pour lesquels nous possédions des données sont les éthers d'aldéhydes (*voir* p. 564) et les composés des aldéhydes obtenus par substitution chlorée, bromée, iodée, etc.

---

(1) Sur cette théorie des liaisons mobiles, voir mes recherches (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VI, p. 457; 1875, et *Bull. de la Soc. chim.*, 2e série, t. XXIII, p. 202 et 340; 1875.

Ces dérivés appartiennent à plusieurs familles et ils diffèrent, suivant que la substitution a lieu dans le résidu méthylique, représentatif de la fonction aldéhydique, ou dans le noyau hydrocarboné fondamental.

CH^3 – COH	produit	CH^2Cl – COH	CH^3 – $COCl$	CH^3 – CO,OH
Aldéhyde.		Ald. chloré.	Chlorure acétique.	Acide acétique.

La première substitution engendre un composé doué de la fonction aldéhydique ; la seconde produit un chlorure acide, c'est-à-dire un composé que l'eau décompose en produisant un acide organique et de l'acide chlorhydrique (ou bromhydrique, ou iodhydrique).

2. Comparons d'abord la chaleur de formation de ces deux composés isomériques. Un seul exemple a été étudié, celui des dérivés de l'aldéhyde ordinaire, par M. Rivals.

C^2H^3ClO aldéhyde chloré liquide. Chaleur de formation....... $+63^{Cal},4$
C^2H^3ClO chlorure acétique liquide. Chaleur de formation...... $+64^{Cal},7$

Leur chaleur de formation diffère à peine, malgré la diversité des fonctions.

Le chloral, C^2HCl^3O ($+77^{Cal},0$ depuis les éléments, composé liquide), appartient à la même famille que l'aldéhyde chloré. Le chlorure acide isomérique n'a pas été étudié; mais, d'après les analogies, sa chaleur de formation doit être voisine de $+79^{Cal}$: ce qui est conforme au résultat précédent.

3. Les aldéhydes chlorés proprement dits sont susceptibles de polymérisation, comme les aldéhydes. Leurs polymères sont des composés blancs, solides, amorphes, formés avec des dégagements de chaleur très notables :

nC^2H^3ClO liq. $= (C^6H^3ClO)^n$, dégage...... $+7^{Cal},3 \times n$
$nC^2H^3Cl^3O$ $= (C^2HCl^3O)^n$, » ...... $+8^{Cal},9 \times n$

Il faudrait retrancher 2^{Cal} ou 3^{Cal} par molécule d'aldéhyde génératrice, pour tenir compte de la chaleur de solidification de ces composés.

4. Attachons-nous particulièrement aux chlorures acides. Leur propriété fondamentale est d'être décomposés par l'eau avec dégagement de chaleur. Dans la série des chlorures des acides gras, ce dégagement de chaleur est à peu près le même pour les divers chlorures, l'acide organique et l'hydracide étant supposés dissous.

$$C^2H^3ClO \text{ liq.} + H^2O + \text{eau} = C^2H^4O^2 \text{ diss.} + HCl \text{ diss.}$$

On en déduit la chaleur de transformation des corps anhydres, en retranchant du chiffre obtenu les chaleurs de dissolution des acides, soit $-17,4 + D$; 17,4 se rapportant à l'acide chlorhydrique et D étant la chaleur relative à l'acide, quantité ordinairement petite pour les acides organiques liquides.

La chaleur dégagée reste ainsi positive en général : elle l'est surtout, si l'on regarde l'eau réagissante, H^2O, comme offrant l'état gazeux, afin de correspondre à l'état de HCl gazeux : ce qui diminue le nombre 17,4 de $10^{Cal},9$. Il reste seulement $-5^{Cal},5 + D$ à retrancher de la chaleur dégagée dans la réaction de l'eau sur le chlorure acide.

Le nombre ainsi obtenu représente la substitution de OH à Cl, ou, si l'on aime mieux, de CO^2H à COCl.

En fait, voici la chaleur dégagée par la réaction ci-dessus :

Chlorure acide + H^2O = Acide + HCl.

Chlorure.	Acide.	Tout gaz.	Chlorure et acide liquide (¹). HCl gaz. H^2O gaz.	Chlorure et acide liquide (¹). HCl gaz. H^2O liq.	Chlorure et acide liquide (¹). Produits dissous dans une grande quantité d'eau.
					Cal
C^2H^3ClO, ac. acétique	$C^2H^4O^2$	+12,6	+16,4	+ 5,5	+23,3
$C^2H^2Cl^2O$ » (solide	$C^2H^3ClO^2$	»	+21,0	+10,1	+24,2
C^2Cl^4O » (solide)	$C^2HCl^3O^2$	»	+15,6	+ 4,7	+24,8
C^4H^7ClO, ac. butyrique	$C^4H^8O^2$	»	+14,7	+ 3,8	+21,7
» » iso	$C^4H^8O^2$	»	+13,1	+ 2,2	+20,2
C^5H^9ClO, ac. valér. (valériane)	$C^5H^{10}O^2$	»	+13,4	+ 2,5	+20,2
» ac. valér. (alc. de ferment.)	$C^5H^{10}O^2$	»	+12,7	+ 2,8	+20,6
» ac. triméthylacét. (solide)	$C^5H^{10}O^2$	»	+ 8,0	— 2,9	+14,4

(¹) Sauf les trois acides indiqués comme solides.

De même, pour les bromures et les iodures acides, décomposés par un excès d'eau :

	Hydracide gazeux		
	H^2O gaz.	H^2O liq.	Produits dissous.
C^2H^3BrO..........	+13,8	+2,9	+23,3
C^2H^3IO............	+12,7	+1,8	+21,4
C^4H^7BrO..........	+12,8	+1,9	+22,4
Iso................	+13,0	+2,1	+22,7
C^5H^9BrO..........	+12,6	+1,7	+22,4

De même le chlorure malonique, dérivé d'un acide bibasique solide :

	H^2O et HCl gaz.	H^2O liq. HCl gaz.	Produits dissous.
$C^3H^2Cl^2O^2$..	+45,4	+20,6	+44,2 ou +22,1×2

Si nous passons aux dérivés benzéniques, ces valeurs changent tout à fait, car nous trouvons des nombres bien différents pour le chlorure benzoïque. En fait, ce corps n'est décomposé par l'eau que lentement et difficilement, et ce résultat s'explique par la faiblesse de la chaleur dégagée :

$$C^7H^5ClO \text{ liq.} + H^2O + \text{eau} = C^7H^6O^2 \text{ diss.} + HCl \text{ diss.}$$

Acide et chlorure liquides.		
H^2O et HCl gaz.	H^2O liq. et HCl gaz.	Produits dissous.
+6,5	−4,4 (¹)	+4,2

On ne connaît pas d'ailleurs d'aldéhyde chloré isomérique avec le chlorure benzoïque ; bien que la théorie n'en exclue pas l'existence.

Le chlorure homologue (orthotoluique), C^8H^7ClO, fournirait une valeur voisine; car sa chaleur de formation par les éléments (+ 57,6) surpasse seulement de $3^{Cal},7$ celle du chlorure benzoïque (+ 53,9). Sa réaction sur l'eau, rapportée à l'acide et au chlorure liquides, l'eau et l'hydracide gazeux, donnerait un chiffre de $+ 11^{Cal}$ environ.

De même, le chlorure phtalique (bivalent) fournit une valeur intermédiaire entre celles que l'on a observées avec l'aldéhyde

(¹) −6,7 pour l'acide benzoïque solide.

benzylique et les aldéhydes de la série grasse,

$$C^8H^4Cl^2O^2 \text{liq.} + 2H^2O + \text{eau} = C^8H^6O^4 \text{diss.} + 2HCl \text{ diss.} \ldots \quad +38,6 - D\,(^1)$$

La réaction rapportée aux corps anhydres, chlorure liquide et acide solide, eau et hydracide gazeux, répond à +25,6; valeur qui n'est que la moitié du chiffre relatif au chlorure malonique.

Il y a lieu à une étude spéciale et approfondie pour les chlorures de la série benzénique.

5. Examinons maintenant la formation des aldéhydes chlorés, au point de vue de la substitution elle-même et d'après l'équation

$$C^nH^{2p}O + mCl = C^nH^{2p-m}Cl^mO + mH \text{ dégage } Q_1.$$

$Q_1 + 22m$ répond à la réaction réelle

$$C^nH^{2p}O + mCl^2 = C^nH^{2p-m}Cl^mO + mHCl;$$

laquelle pourra être calculée aisément d'après les valeurs de Q_1 ci-dessous (ce Volume, p. 519).

Nous avons, les deux composés étant liquides,

{ Aldéhyde éthylique chloré	+ 6,3	
{ Chlorure acétique, C^2H^3ClO	+ 7,6 (2)	
Bromure acétique (Br gaz)	+ 0,5	
Iodure acétique (I gaz)	− 9,9	
Chl. acétique chloré, $C^2H^2Cl^2O$	+12,7	ou + 6,3×2
{ Aldéhyde trichloré (chloral)	+19,1	ou + 6,4×3
{ Chl. acétique bichloré, C^2HCl^3O, évalué à	+21,0	ou + 7,0×3
Chl. acétique trichloré, C^2Cl^4O	+36,1	ou + 9,0×4
Chlorure butyrique, évalué à	+ 9,5	
Bromure »	+ 1,7	
Chlorure valérique (form.)	+18,7	
Bromure »	+ 9,2	
Chlorure benzoïque	+28,5	
Chlorure ortholuique	valeur voisine	
Chlorure malonique, $C^3H^2Cl^2O^2$, évalué (3)	+32,0	ou +16,0×2
Chlorure phtalique, $C^8H^4Cl^2O^2$	+20,6 (4)	ou +10,3×2

(1) D, chaleur de dissolution par l'eau de l'acide phtalique.

(2) Les deux composés gazeux, on aurait +7,4.

(3) L'aldéhyde corespondant n'a pas été préparé.

(4) Depuis le phtalide $C^8H^6O^2$, composé d'un ordre différent.

D'après ces nombres :

1° Les quatre substitutions chlorées successives, dans l'aldéhyde éthylique, dégagent des quantités de chaleur voisines, comprises en moyenne entre +6,3 et +9,0 pour chaque atome substitué.

2° Si l'on compare les substitutions successives, on trouve une progression croissante :

Pour la première	+ 6,3
Pour la deuxième	+ 6,4
Pour la troisième	+ 7,4
Pour la quatrième	+15,1

3° Les substitutions monochlorées, dans la série homologue, présentent également des valeurs croissantes :

Ald. éthylique	+ 6,3
» butylique	+ 9,5
» amylique	+18,7 (1)

Par suite, l'écart des chaleurs de formation des homologues chlorés (état liquide) est plus grand que celui des aldéhydes :

Chl. acétique	+64,7	+14,4 ou +7,2×2
» butylique	+78,1	
» valérique	+93,3	+14,9

4° La substitution, dans la série benzénique, offre des valeurs notablement plus considérables :

Ald. benzylique	+28,5

5° La substitution, pour les chlorures acides bivalents, donnerait des valeurs plus fortes que pour les chlorures monovalents, de même richesse en carbone :

On aurait pour l'ald. malonique (évaluée)...... +16 × 2
au lieu de +8,0, nombre calculé pour C^3H^4O.

Quant au chlorure phtalique, le phtalide auquel il a été comparé plus haut n'est pas un véritable aldéhyde.

(1) Cette valeur laisse quelque doute, car elle répond à un excès analogue pour le bromure. Il est possible que l'aldéhyde, que nous avons pris comme terme de comparaison, ne soit pas le vrai générateur.

6° Les bromures acides fournissent des nombres inférieurs aux chlorures acides :

Bromure acétique	différence	+5,8
» butyrique	»	+7,8
» isobutyrique	»	+6,5
» valérique	»	+9,5

Cette différence correspond à celle des chaleurs de formation des deux hydracides, laquelle différence est d'ailleurs plus grande :

HCl — HBr gaz..... +9,7 Tous dissous..... +14,9

7° L'iodure acétique diffère de 10,4 du bromure : ce qui répond aux hydracides

HBr — HI gaz..... +11,9 Tous dissous..... +12,3

6. Le camphre fournit le seul exemple connu de substitution par le cyanogène

$$C^{10}H^{16}O \text{ sol.} + Cy = C^{10}H^{15}CyO \text{ sol.} + H \text{..........} \quad +15^{Cal},4$$

en faisant le calcul depuis Cy gaz.

Mais ce composé n'est pas un cyanure acide, comparable aux chlorures acides.

On ne possède d'ailleurs de données thermiques pour aucun cyanure acide.

7. De même, la substitution par la vapeur nitreuse, AzO^2, dans le camphre, fournit deux isomères :

$$\left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{16}O \text{ sol.} + AzO^3H \text{ liq.} = C^{10}H^{15}(AzO^2)O \text{ sol.} + H^2O \text{ liq......} \quad +26,2 \\ \text{Camphre nitré } \alpha' \end{array} \right.$$

Nitrocamphre phénol » » » ...... +72,3

Le premier nombre est voisin de la chaleur de formation du nitrométhane et analogues (ce Volume, p. 527); mais le second chiffre offre un écart énorme ($+46^{Cal},1$), attribuable au changement de fonction et de constitution.



§ 13. — Dérivés alcalins des aldéhydes et corps congénères.

La formation de ces dérivés a été étudiée seulement pour l'état dissous, ce qui est une condition imparfaite. Leur examen thermique demanderait à être poursuivi méthodiquement; tel quel, il fournit déjà des données très suggestives.

1. Parmi les aldéhydes normaux, les aldéhydes de la série grasse, même en solution aqueuse, développent de la chaleur en réagissant sur les alcalis

C^2H^4O dissous + NaOH étendue .... $+4^{Cal},3$

Mais ce développement de chaleur ne répond pas à une combinaison saline pure et simple; l'aldéhyde étant altéré dans la réaction.

Une altération semblable et bien plus profonde s'observe sur le quinon, qui développe une quantité de chaleur énorme :

$C^6H^4O^2$ dissous + NaOH étendue .... $+35^{Cal},4$
2e NaOH .... $+2^{Cal},7$

Les produits de ces altérations sont mal connus.

2. Au contraire, lorsqu'un aldéhyde à fonction simple n'est pas altéré par les alcalis étendus, il ne produit presque aucun effet thermique, pas plus qu'avec un alcool.

Ald. benzylique, C^7H^6O, liq. + NaOH étendue	+0,2
Ald. méthylparaoxybenzoïque, $C^8H^8O^2$, liq. + NaOH étendue ...	0,0
Ald. méthylénoprotocatéchique, $C^8H^6O^3$, liq. + NaOH étendue..	0,0
Ald. pyromucique, $C^5H^4O^2$, diss. + KOH étendue	0,0

Ce phénomène paraît répondre au cas théorique normal.

3. Les aldéhydes à fonction mixte, tels que les aldéhydes phénols, les aldéhydes acides, etc., se comportent tout autrement; la fonction adjointe à celle d'aldéhyde s'exerçant d'une façon indépendante :

Acide glyoxylique .... $C^2H^2O^3$ dissous + NaOH étendue.... +13,2
(Aldéhyde acide).

Ald. salicylique	$C^7H^6O^2$ liq.	+ NaOH étendue....	+ 8,0
(Ald. phénol.).	$C^7H^6O^2$ liq.	+ KOH solide = $C^7H^5KO^2$ sol. + H^2O sol........	+21,5
— paraoxybenzoïque...... (Id.).	$C^7H^6O^2$ liq.	+ NaOH étendue....	+ 9,1
— méthylprotocatéchique.. (Id.).	$C^8H^8O^3$ liq.	+ NaOH étendue....	+ 9,3
Alizarine	$C^{14}H^8O^4$ crist.	+ NaOH étendue....	+ 5,15
	2e NaOH..... +5,8	total.....	+10,95
(Fonction phénolique).			
Nitrocamphre (phénol)...	$C^{10}H^{15}(AzO^2)O$ diss.	+ NaOH étend.	+12,7
Camphre nitré...........	» solide	»	+ 7,5
(Fonction mal connue).			

La chaleur de formation du salicylite potassique, rapportée à l'état solide, soit $+21^{Cal},5-S$ [1], est à peu près la même que celle de son isomère, le benzoate, et comparable à celle du phénate trinitré (picrate), mais supérieure à celle du phénate.

4. Signalons enfin une famille spéciale de dérivés acétoniques, doués d'une fonction acide bien caractérisée :

Acétylacétone.........	$C^5H^8O^2$ liq.	+ NaOH diss......	+11,0
Méthylacétylacétone ...	$C^6H^{10}O^2$	+ K OH diss......	+10,4
Éthylacétylacétone.....	$C^7H^{12}O^2$	+ K OH diss......	+ 9,8

Ces diverses observations doivent être regardées surtout comme un point de départ pour des recherches plus approfondies en Mécanique chimique.

(1) S chaleur de solidification de l'aldéhyde salicylique.

CHAPITRE IV.

ACIDES ORGANIQUES.

§ 1. — Notions générales.

Les acides sont caractérisés par la propriété de s'unir immédiatement aux bases pour former des sels : composés susceptibles de double décomposition immédiate entre eux; de substitution immédiate des métaux les uns par les autres et par l'hydrogène; de substitution immédiate des bases et des acides les uns par les autres, ainsi que par l'eau (ou réciproquement); enfin d'électrolyse. Ils partagent un certain nombre de ces propriétés avec les alcools, et surtout avec les phénols, qui sont assimilables aux acides sur bien des points.

L'étude thermique de la formation saline a été faite dans un autre Chapitre, où j'ai montré quels caractères distinguent, à cet égard, les sels proprement dits, les phénates et les alcoolates : spécialement en ce qui touche leur stabilité en présence de l'eau et la grandeur relative de leurs chaleurs de formation (ce Volume, p. 405, 408, 410). Dans le présent Chapitre, je m'attacherai surtout à la formation des acides organiques eux-mêmes, par les carbures d'hydrogène, par les alcools et par les aldéhydes, c'est-à-dire à l'étude de leur synthèse.

La synthèse engendre les acides en général par la substitution du groupement formique, CH^2O^2, à une molécule d'hydrogène, H^2; c'est-à-dire, dans le langage atomique, par la substitution du radical carboxyle, CO.OH, à un atome d'hydrogène, H.

Les règles qui président à cette synthèse nous permettent de distinguer les acides organiques oxygénés proprement dits, formés en vertu de la substitution précédente, c'est-à-dire dérivés tous en définitive d'un même type fondamental, celui de l'acide formique; types qui comprennent une multitude immense de composés.

On rapporte à d'autres formules et règles de synthèse certaines combinaisons exceptionnelles, jouant également le rôle acide, c'est-à-dire douées également de l'aptitude à former des sels véritables et qu'il convient d'énumérer ici.

Les unes sont exemptes d'oxygène, comme les hydracides; tels sont :

L'acide cyanhydrique et surtout les cyanures doubles, acides ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique, etc.;

Les dérivés sulfurés, qui forment pour la plupart des sels assimilables aux sulfures;

Certains carbures d'hydrogène, tels que l'acétylène, qui engendrent des dérivés métalliques de l'ordre des sulfures.

Parmi ces combinaisons spéciales à caractère acide, on compte également des corps oxygénés : tels que certains amides; divers composés nitrés, par exemple le nitrométhane, les phénols nitrés et, plus généralement, les phénols formés par substitution d'un radical électronégatif à l'hydrogène; certains dérivés acides des acétones, engendrés par une substitution analogue du radical acétyle ou similaire, soit l'acétylacétone, etc.

L'aptitude acide de ces divers composés n'est pas douteuse, et ses degrés divers se traduisent dans la chaleur de formation de leurs dérivés salins. Elle se rattache donc à leur constitution thermochimique et j'ai eu occasion de la discuter, à ce point de vue, spécialement en ce qui touche les cyanures doubles (¹) et les composés nitrés. Mais je dois dire qu'il n'existe encore aucun principe général, qui permette de prévoir *a priori* l'existence et l'intensité du caractère acide de ces diverses combinaisons, d'après la seule connaissance de la synthèse et de la formule des corps; il faut y joindre celle de leur chaleur propre de formation, qui est caractéristique à cet égard.

Ces principes, déduits des seules formules du corps, existent, au contraire, pour les acides organiques proprement dits, dérivés du type formique (ou carboxyle) : je vais les exposer, ainsi que l'ensemble des notions thermiques qui s'y rattachent.

Dans le § 2, je signalerai les phénomènes thermiques qui accompagnent la formation des acides, par substitution de l'oxygène à l'hydrogène au sein des carbures d'hydrogène;

Le § 3 sera consacré à la formation des acides, par addition d'oxygène aux carbures d'hydrogène incomplets;

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. V, p. 462 à 470.



Le § 4, à la formation des acides par addition d'acide carbonique, ou substitution d'acide formique;

Le § 5, à la formation des acides, au moyen des alcools, par oxydation, ou autrement;

Le § 6, à la formation des acides au moyen des aldéhydes.

Dans le § 7, on traitera de la formation des acides, au moyen des autres acides, par fixation d'oxygène, d'hydrogène, ou des éléments de l'eau.

Puis on examinera les relations thermiques générales qui existent entre les divers acides :

Relations d'homologie et d'isologie (§ 8);

Relations d'isomérie (§ 9).

Ensuite viendront les dérivés des acides, tels que :

Les anhydrides (§ 10);

Les chlorures acides, déjà envisagés à l'occasion des aldéhydes (ce Volume, p. 593) seront rappelés pour mémoire; de même les sels, déjà étudiés séparément (dans le Chapitre IX, p. 331), et les éthers, examinés à l'occasion des alcools (p. 570 et suiv.). Les amides et nitriles figureront dans un autre Chapitre consacré à la Thermochimie des composés azotés.

Enfin on affectera le § 11 aux substitutions chlorées, bromées, nitrées, etc.

§ 2. — Formation des acides organiques par substitution au moyen des carbures d'hydrogène.

I. — Acides monovalents a fonction simple.

1. Les acides organiques peuvent être formés au moyen des carbures d'oxygène par substitution de deux atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène,

$$C^n H^{2p} + O^2 = C^n H^{2p-2} O^2 + H^2.$$

Dans cette substitution, il y a égalité entre le nombre des atomes substitués, mais non entre les volumes ou molécules, non plus qu'entre les valences : l'oxygène occupant un volume double et possédant une valence double de l'hydrogène qu'il remplace.

Cette substitution peut être envisagée comme dérivant tous les acides organiques d'un seul d'entre eux, l'acide formique, CH^2O^2, engendré lui-même au moyen du plus simple des carbures d'hydrogène, CH^4,

$$CH^4 + O^2 = CH^2O^2 + H^2.$$

Tous les carbures susceptibles d'être regardés comme dérivés du formène par substitution produisent ainsi des acides correspondants, qui appartiennent au type de l'acide formique,

$$C^{n-1}H^{2p-4}(CH^4) + O^2 = C^{n-1}H^{2p-4}(CH^2O^2) + H^2.$$

Ce sont là d'ailleurs les seuls carbures doués de cette propriété : l'acétylène, par exemple, la benzine, la naphtaline, etc., que l'on ne saurait construire par substitution forménique, n'engendrent pas d'acides en vertu d'une réaction similaire.

La notation atomique traduit cette relation, suivant ses règles ordinaires, en remplaçant le formène, CH^4, par le radical méthyle, CH^3, et l'acide formique, CH^2O^2, par le radical ou groupement carboxyle, CO(OH), qui en diffère par l'hydrogène en moins

$$\begin{matrix} CH^3 + O^2 = CO(OH) + H^2 \\ | \qquad\qquad | \\ H \qquad\qquad H \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C^{n-1}H^{2p-3} \end{matrix} + O^2 = \begin{matrix} CO(OH) \\ | \\ C^{n-1}H^{2p-3} \end{matrix} + H^2.$$

C'est ce que l'on exprime, en disant que tout acide organique proprement dit renferme un groupement formique, ou carboxylé.

Voici les phénoménes thermiques correspondants.

La réaction réelle est la suivante

[1] $$C^nH^{2p} + O^3 = C^nH^{2p-2}O^2 + H^2O,$$

ce qui dégage [1]

$$A + X = C + B,$$
$$X = B + C - A.$$

La réaction théorique étant

[2] $$C^nH^{2p} + O^2 = C^nH^{2p-2}O^2 + H^2,$$

la chaleur dégagée dans ce cas, soit C — A, est égale à la chaleur réelle X, diminuée de la chaleur de formation de l'eau (B). Pour plus de simplicité, nous nous bornerons à donner cette quantité C — A, de laquelle il est facile de déduire la chaleur de la réaction réelle, X, pour les différents états des corps réagissants.

(1) A, chaleur de formation du carbure par les éléments; C, chaleur de formation de l'acide par les éléments; B, chaleur de formation de l'eau par les éléments; X, chaleur dégagée dans la réaction.

C — A représente dès lors la substitution de l'oxygène à l'hydrogène, à atomes égaux. On peut dire encore, ce qui est la même chose pour la formation des acides, que C — A représente : soit la substitution réelle de l'acide formique, CH^2O^2, au formène, CH^4; soit la substitution symbolique du carboxyle, CO.OH, au méthyle, CH^3.

Donnons les Tableaux des valeurs observées avec les divers carbures d'hydrogène : que ces carbures soient saturés d'une façon absolue (série forménique), ou d'une façon relative (série benzénique et composés cycliques); ou bien que les carbures présentent le caractère de composés incomplets. Ces divers cas feront l'objet de trois Tableaux différents, pour plus de clarté.

Tableaux des acides monobasiques.

1° *Série forménique* : C — A.

			Acide gazeux.	Acide liquide.	Acide solide.
CH^4	gaz changé en	CH^2O^2, ac. formique......	+71,8 (gaz normal)	+ 82,6	+84,1
C^2H^6	»	$C^2H^4O^2$, acide acétique....	+83,9 (gaz normal)	+ 93,9	+96,4
C^3H^8	»	$C^3H^6O^2$, ac. propionique...	+82,0 (?)	+ 92,0	»
C^4H^{10}	»	$C^4H^8O^2$, ac. butyrique....	»	+ 93,8	»
»	»	» iso..............	»	+100,2	»
C^5H^{12}	»	$C^5H^{10}O^2$, ac. valérique....	»	+ 92,0 (environ)	»
»	»	» ac. iso..........	»	+100 (environ)	
C^6H^{14}	»	$C^6H^{12}O^2$, ac. caproïque...	»	+100 (environ)	»
»	»	» isobutylacétique.	»	+ 94 (environ)	»
C^6H^{14} liq.	»	$C^6H^{12}O^2$, ac. caproïque...	»	+ 92,0	»
»	»	» ac. isobutylac...	»	+ 85,2 (1)	»
C^7H^{16} liq.	»	$C^7H^{14}O^2$, ac. éthylpropylacét.	»	+ 88,2 (1)	»

(1) Par conséquent. 85,2 + W pour le carbure gazeux, W étant sa chaleur de vaporisation, afin de rendre le nombre comparable aux précédents. — De même +88,2 + W pour le suivant.

On ne prolongera pas plus loin ce Tableau, les valeurs relatives à la chaleur de formation des carbures et des acides à équivalent élevé offrant de grandes différences, même entre les nombres déduits des chaleurs de combustion mesurées par de bons observateurs. Par exemple, l'acide palmitique (solide) varie entre 214^{Cal} et 241^{Cal}. Or, si l'on adopte pour le carbure $C^{16}H^{34}$ liq. la chaleur de formation : $+123,2$, on aura avec le premier nombre pour l'acide solide le chiffre : $+90,8$; avec le second : $+118$ [1]; chacun de ces nombres devant être accru de la chaleur de vaporisation du carbure et diminué de la chaleur de solidification de l'acide :

$$+90,8 + W - S, \quad \text{ou} \quad +118 + W - S_1.$$

D'après le Tableau ci-dessus, la chaleur de formation de l'acide est un minimum pour le premier terme de la série, l'acide formique; circonstance qui se présente souvent en Chimie organique.

Pour les termes suivants, de l'acide acétique à l'acide valérique liquide, la valeur moyenne est voisine de 83^{Cal} dans l'état gazeux. Elle s'élève vers 100^{Cal} pour le carbure C^6H^{14} gazeux et l'acide liquide. Le nombre 118 (ou plus exactement $118 + W - S_1$), calculé pour l'acide palmitique, indiquerait la suite de cette progression. La chaleur d'oxydation des carbures irait ainsi croissant avec leur poids moléculaire : mais ce résultat demande vérification, car il ne s'observerait pas si l'on adoptait la valeur $90,8 + W - S_1$.

Observons enfin que les acides isobutyrique et isovalérique fournissent des valeurs plus fortes de 6 à 8^{Cal} que leurs isomères normaux : ce qui accuse l'influence de leur constitution spéciale. Mais tout ceci réclame, je le répète, un nouvel examen plus approfondi.

2° *Série benzénique cyclique :* C — A.

	Acide liquide.	Acide solide.
C^7H^8 gaz changé en $C^7H^6O^2$, ac. benzoïque........	+ 97,3	+ 99,6
» liq. »	+ 89,6	+ 91,9
C^8H^{10} ortho liq. changé en $C^8H^8O^2$, ac. ortholoiuiq.	85,8 — S [2]	+ 85,8
» méta liq. » méta..........	86,2 — S	+ 86,2
» para liq. » para..........	87,9 — S	+ 87,9
$C^{10}H^{14}$ (propyltol.) liquide normal changé en $C^{10}H^{12}O^2$, ac. cuminique..................	97,2 — S	+ 97,2

[1] Pour le carbure $C^{20}H^{42}$ sol. changé en $C^{20}H^{40}O^2$ on aurait $+107,7$; chiffre qui ne s'accorde ni avec l'un ni avec l'autre des précédents.

[2] Calcul relatif à l'acide liquide; S est sa chaleur de solidification.

	Acide liquide.	Acide solide.
C^9H^{12} gaz (propylbenz.) changé en $C^9H^{10}O^2$, ac. hydrocinnamique	102,7 — S	+102,7
C^9H^{12} liq. changé en $C^9H^{10}O^2$ (*idem*)	94,1 — S	+ 94,1
» mésitylène liq. changé en $C^9H^{10}O^2$, acide mésitylénique	97,4 — S	+ 97,4

1° Les chiffres relatifs aux acides toluiques, $C^8H^8O^2$, sont inférieurs de 4 à 6 unités au nombre qui concerne l'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$; tandis que l'acide cuminique, $C^{10}H^{12}O^2$, surpasse, au contraire, l'acide benzoïque de $5^{Cal},3$: le carbure composant et le composé étant ramenés au même état physique. Il en est de même des acides hydrocinnamique et mésitylénique.

2° Les trois isomères en C^8 fournissent des chiffres voisins entre eux, la valeur para étant un peu plus forte.

3° Ces valeurs d'ailleurs sont un peu plus faibles que les nombres obtenus pour les carbures de la série grasse renfermant 6 et 7 atomes de carbone, si on les compare à l'état liquide.

4° On aurait une valeur plus voisine pour l'acide benzoïque liquide, et sans doute aussi pour les acides cuminique et mésitylénique liquides : ces derniers rentrent donc, en définitive, dans la même loi thermique que les acides gras.

3° *Séries de carbures non saturés :* C — A.

	Acide liquide.	Acide solide.
C^3H^6 gaz changé en $C^3H^4O^2$ liq., ac. acrylique	+110 env.	»
C^4H^8 gaz » $C^4H^6O^2$ liq., ac. crotonique	+103,1	»
C^5H^{10} gaz » $C^5H^8O^2$ sol., ac. angélique	+105,2 — S ([1])	+105,2
» liq. » » »	+100,0 — S	+100,0
C^5H^{10} gaz » » ac. tiglique	+113,6 — S	+113,6
» liq. » » »	+108,4 — S	+108,4
C^6H^{10} (diallyle) gaz, changé en $C^6H^8O^2$, ac. sorbique, crist.	+106,4 — S	+106,4
$C^{10}H^8$ (menthène) gaz, changé en $C^{10}H^{10}O^2$, ac. camphique, crist.	+ 97,0 — S	+ 97,0 env.

Ces valeurs sont voisines entre elles ; la moyenne étant à peu près +105 pour le carbure gazeux changé en acide solide, et +102 pour

([1]) S, chaleur de solidification de l'acide.

l'acide liquide. Cette valeur est supérieure à celles que l'on a calculées plus haut pour les acides gras, renfermant le même nombre d'atomes de carbone : soit 92 à 94 pour les acides gras liquides, de C^2 à C^3. La différence de 8^{Cal} ou 10^{Cal} est la même que j'ai déjà signalée pour la formation des alcools des carbures incomplets (ce Volume, p. 535). L'excès d'énergie que ces derniers manifestent dans des réactions similaires, par rapport aux carbures forméniques, commence donc à se dépenser dans les substitutions d'hydroxyle et de carboxyle.

II. — Acides polyvalents a fonction simple.

La substitution qui engendre les acides peut être répétée deux fois sur tout carbure dérivé de deux molécules au moins de formène : ce qui engendre un acide bibasique, répétant deux fois les propriétés de l'acide formique, c'est-à-dire deux fois carboxylé

$$C^4H^6 + 2O^2 = C^2H^2O^4 + 2H^2$$

ou bien

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2O^2 = \begin{matrix} CO(OH) \\ | \\ CO(OH) \end{matrix} + 2H^2.$$

Généralement un carbure dérivé de p molécules de formène

$$C^nH^p + p\,CH^4 = C^n(CH^3)^p + pH^2$$

sera susceptible, en principe, d'engendrer un acide p basique, c'est-à-dire p fois carboxylé,

$$C^n(CH^3)^p + pO^2 = C^n(CO.OH)^p + pH^2.$$

Tel est l'acide mellique, hexabasique, qui se rattache à la série benzénique

$$C^6H^6 \qquad C^6(CH^3)^6 \qquad C^6(CO.OH)^6.$$

Toutefois il convient à cet égard de distinguer les arrangements spéciaux des divers résidus forméniques; c'est-à-dire la constitution spéciale des carbures, laquelle ne comporte pas toujours

l'existence d'un aussi grand nombre de résidus carboxylés. Mais cette discussion nous mènerait trop loin.

TABLEAU DES ACIDES BIBASIQUES.

1° *Série forménique.*

			Acide solide.
C^2H^6 gaz changé en	$C^2H^2O^4$, ac. oxalique		+174,2 ou 87,1×2
C^3H^8 »	$C^3H^4O^4$, ac. malonique		+183,2 ou 91,6×2
C^4H^{10} »	$C^4H^6O^4$, ac. succinique		+194,3 ou 97,1×2
» »	» iso		+186,7 ou 93,3×2
C^5H^{12} »	$C^5H^8O^4$, ac. glutarique (1)		+189 env. ou 94,5×2
» »	» isomères		+186 à 190
C^6H^{14} »	$C^6H^{10}O^4$, ac. adipique		+192 ou 96×2
» »	» isomères		+185 à 190 env.
C^7H^{16} »	$C^7H^{12}O^4$, ac. pimélique		+193 env. ou 96×2
» »	» isomères		+189 env.

2° *Série benzénique.*

C^8H^{10} ortho changé en $C^8H^6O^4$, acide orthophtalique	+174,6	moy. 88×2
» méta » » méta	+177,5	
» para » » para	+175,4	
C^8H^{16} hexahydroxylène, changé en $C^8H^{12}O^4$	+186 env. ou 93×2	

3° *Séries non saturées.*

C^4H^8 gaz en $C^4H^4O^4$, ac. fumarique	+193,9 ou 96,9×2
» » » maléique	+185,8 ou 92,9×2
C^5H^{10} » $C^5H^6O^4$, ac. itaconique	+192,3 ou 96,1×2
» » » isomères	+187 à 191
C^6H^{12} gaz en $C^6H^8O^4$, ac. tétraméthylènodicarbonique	+186 ou 93×2
» » » hydromuconique	+200 env. ou 100×2

1° Dans la série forménique, il y a progression du premier terme au deuxième et aux suivants. Mais au delà on trouve une valeur à peu près constante; laquelle est voisine de 192, pour les termes normaux; pour les isomères, elle est inférieure d'une quantité qui peut s'élever à 7 unités.

2° Le nombre 192, ou 96 × 2, est voisin du double du chiffre observé pour la formation des acides monobasiques.

(1) On admet

$C^5 + H^{12} = C^5H^{12}$ gaz .... +42,5 environ

La série du xylène fournit seule une valeur plus faible; on y observe, à cet égard, une anomalie, de même que dans les autres métamorphoses (ce Volume, p. 500, pour les carbures; p. 540, 549, pour les phénols).

3° Si l'on rapportait le carbure et l'acide à un même état, l'état solide par exemple, l'oxygène et l'hydrogène restant gazeux, il faudrait retrancher des nombres donnés plus haut deux valeurs : savoir les chaleurs de vaporisation, W, et de solidification, S, du carbure; on devrait, au contraire, y ajouter la chaleur de solidification, S_1, de l'acide. On aurait ainsi la correction : $+ S_1 - (W + S)$. Elle diminuerait les valeurs numériques de 7 à 8 unités environ.

Mais, même en opérant ainsi, il n'y aurait pas encore parallélisme exact entre tous les états physiques. En effet, le volume de l'oxygène fixé, $n O^2$, demeure toujours double du volume de l'hydrogène éliminé, $n H^2$. Il faudrait donc pouvoir évaluer la chaleur propre de solidification de ces deux éléments. Quoi qu'il en soit, et tout compensé, les valeurs précédentes demeureraient à peu près égales, ou bien proportionnelles (suivant les cas).

Les inégalités thermiques attribuables aux différences de constitution sont d'ailleurs indépendantes de l'état physique de l'hydrogène, de l'oxygène, et même de l'état physique du carbure générateur. En effet, elles ne sont influencées que par l'état physique du composé, c'est-à-dire de l'acide.

TABLEAU DES ACIDES POLYBASIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ.

Acides tribasiques ($3 O^2$ *substitués à* $3 H^2$).

C^6H^{14} gaz, changé en $C^6H^8O^6$, acide carballylique sol	+276,9	ou 92,3×3
C^6H^{12} gaz, changé en $C^6H^6O^6$, acide aconitique sol	+282 env.	ou 94 ×3
C^9H^{12} (mésitylène) gaz, $C^9H^6O^6$, acide trimésique sol	+285 env.	ou 95 ×3
C^9H^{12} (mésitylène) liq., $C^9H^6O^6$, acide trimésique sol	+277,0	ou 92,3×3

Acides tétrabasiques ($4 O^2$ *substitués à* $4 H^2$).

$C^{10}H^{14}$ gaz changé en $C^{10}H^6O^8$, acide pyromellique	+364 env.,	ou 91×4

Acides hexabasiques (6^2O *substitués à* $6H^2$).

$C^{12}H^{18}$ liq. changé en $C^{12}H^6O^{12}$, acide mellique..... +581,3 ou 97×6

Les relations générales reconnues pour les acides bibasiques demeurent les mêmes pour les acides de valeur supérieure.

III. — Acides-alcools et fonctions mixtes.

Au lieu d'exécuter la réaction de 2 molécules (4 atomes) d'oxygène, $2O^2$, sur un carbure d'hydrogène, c'est-à-dire la transformation de 2 résidus forméniques (CH^3) en 2 résidus formiques ou carboxylés (CO.OH), on conçoit que l'on puisse opérer à la fois la réaction d'une molécule d'oxygène et d'une molécule d'eau, $O^2 + H^2O$: on engendrera ainsi un corps doué d'une double fonction, un acide alcool

$$C^2H^6 + O^2 + H^2O = C^2H^2(H^2O)O^2 + 2H^2.$$

En rapportant tout aux résidus forméniques et aux radicaux fictifs, carboxyle ou hydroxyle, on écrira

$$\begin{array}{ll} CH^3 & CH^2.HO \\ | & | \\ CH^3 & CH.HO. \end{array}$$

On conçoit de même un aldéhyde

$$\begin{array}{ll} CH^3 & CO.H \\ | & | \\ CH^3 & CO.HO. \end{array}$$

Nous obtenons ainsi les acides à fonction mixte.

Nous allons examiner les formules thermiques générales qui président à ces formations, en comparant la formation d'un acide-alcool, par exemple, à la somme de deux réactions similaires, susceptibles d'engendrer l'acide et l'alcool séparément, au moyen du même carbure d'hydrogène.

1. — *Composés monoacides, monoalcools.*

				Calcul.
CH^4 gaz	$+ O^3 = CH^2O^3$ liq.	$+ H^2$.	$+144,4 + A$(1)	$+125,4$
C^2H^6 gaz	$+ O^3 = C^2H^4O^3$ liq.	$+ H^2$.	$+137,0$	$+141,3$
C^3H^8 gaz	$+ O^3 = C^3H^6O^3$ liq.	$+ H^2$.	$+136,9$	$+140,1$
C^4H^{10} gaz	$+ O^3 = C^4H^8O^3$ liq.	$+ H^2$.	$+146,2$	$+144,3$
C^7H^8 gaz	$+ O^3 = C^7H^6O^3$ sol. (o)	$+ H^2$.	$+137,5$	$+145,8$ (2)
»	» (m)	+ »	$+145,5$	$+145,8$ (2)
»	» (p)	+ »	$+146,6$	$+145,8$ (2)
$C^{14}H^{14}$ crist	$+ O^3 = C^{14}H^{12}O^3$ crist.........		$+142,1$ (3)	»

D'après ces nombres :

1° La formation d'un acide-alcool dégage de 137^{Cal} à 146^{Cal};

2° Le chiffre calculé, en faisant la somme de deux réactions, ne s'écarte pas beaucoup du chiffre trouvé;

3° Dans la série forménique, la valeur relative à l'acide oxybutyrique l'emporte sur les deux précédentes;

4° L'acide carbonique, envisagé ici comme chef de file, c'est-à-dire correspondant à la formule des bicarbonates, $CHMO^3$, n'est pas connu à l'état d'hydrate : or cela s'explique par des raisons thermochimiques. En effet, sa chaleur de formation, sous une telle forme, impliquerait une chaleur d'hydratation négative : soit $-7^{Cal},4$, si on la calcule d'après l'analogie de l'acide glycollique; ou même -19^{Cal}, si on la calcule d'après la somme des chiffres relatifs à l'acide et à l'alcool monovalents. Mais tous ces nombres sont hypothétiques; le fait seul d'une valeur négative semble probable (4).

5° La série benzénique fournit des valeurs analogues à la série forménique. Cependant les trois acides oxybenzoïques isomères offrent entre eux des différences de 6^{Cal} et 9^{Cal}; le composé para répondant à la plus grande chaleur de formation.

---

(1) A, chaleur positive ou négative, mise en jeu par la réunion fictive de CO^2 gaz + H^2O liq., formant l'acide CH^2O^3, c'est-à-dire le type dés carbonates.

(2) Le calcul est exécuté ici en supposant l'alcool liquide et l'acide solide, pour tenir compte de l'état actuel de ce dernier corps.

(3) Il faudrait ajouter à ce nombre la chaleur nécessaire pour changer le carbure solide en gaz, si l'on voulait le rendre tout à fait comparable aux précédents.

(4) Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 625.

2. *Autres acides-alcools polyvalents.*

2 fois acide, 1 fois alcool :		
C^3H^8 gaz + O^5 = $C^3H^4O^5$, ac. tartronique sol. + $2H^2$	+235,3	Calculé depuis l'acide malonique .... +231,3
2 fois acide et 2 fois alcool :		
C^4H^{10} gaz + O^6 = $C^4H^6O^6$, ac. tartrique sol. + $2H^2$	+274,0	Calculé depuis l'acide succinique .... +295,8
3 fois acide, 1 fois alcool :		
C^6H^{14} gaz + O^7 = $C^6H^8O^7$, ac. citrique sol. + $3H^2$	+317,0	Calculé depuis l'acide carballylique ...... +324,5

Il y a concordance approchée dans tous les cas, sauf pour l'acide tartrique qui offre un écart d'un quatorzième.

2 fois acide, 3 fois alcool :		
C^5H^{12} gaz + O^7 = $C^5H^8O^7$, ac. trioxyglutarique sol. + $2H^2$	+316,8	Calculé depuis l'acide glutarique .... +338,2
1 fois acide, 2 fois phénol :		
C^7H^8 gaz + O^4 = $C^7H^6O^4$, ac. résorcylique β + H^2	+195,6	Calculé depuis l'orcine et l'acide benzoïque. +211,0
1 fois acide, 3 fois phénol ou alcool :		
C^7H^8 gaz + O^5 = $C^7H^6O^5$, ac. gallique + H^2	+239,2	Calculé d'après l'acide benz. et le pyrogallol, depuis la benzine +250,0

Les quantités de chaleur trouvées sont presque toutes du même ordre de grandeur que les valeurs calculées; surtout si l'on observe qu'une différence de 7^{Cal} sur les isomères peut faire varier de 20^{Cal} le nombre calculé pour un corps trois fois acide, ou trois fois alcool.

§ 3. — Formation des acides organiques par addition d'oxygène aux carbures d'hydrogène.

Les carbures incomplets peuvent fixer de l'oxygène, au même titre qu'ils auraient pu fixer de l'hydrogène; ils forment ainsi directement des acides. J'ai établi ces deux modes de transformation par des expériences directes.

Aussi l'on a

1° Éthylène. $\left\{ \begin{array}{l} C^2H^4(-) + H^2 = C^2H^6 \text{ éthane,} \\ C^2H^4(-) + O^2 = C^2H^4O^2 \text{ acide acétique.} \end{array} \right.$

La formule atomique est moins claire, parce qu'elle exige une transposition d'hydrogène :

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} \text{ se changeant en } \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

2° Acétylène. $\left\{ \begin{array}{lll} C^2H^2(-)(-) + 2H^2 = C^2H^6 & \text{éthane,} & \\ C^2H^2(-)(-) + 2O^2 = C^2H^2O^4 & & \text{acide oxalique,} \\ C^2H^2(-)(-) + O^2 + H^2 & = C^2H^4O^2 & \text{acide acétique.} \\ C^2H^2(-)(-) + O^2 + H^2O & = C^2H^4O^3 & \text{acide glycollique,} \end{array} \right.$

$$\begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \end{array} \text{ changé en } \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \begin{array}{l} CO\,OH \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2.OH. \end{array}$$

La formule atomique exige ici, pour la troisième réaction, la fixation simultanée de l'hydrogène sur l'un des résidus méthyliques : ce qui est singulier dans une oxydation.

On pourrait établir les calculs d'après les deux valeurs relatives : l'une à la soustraction de l'hydrogène au carbure saturé, tel que C^2H^6, l'autre à la substitution de l'oxygène à l'hydrogène dans ce même carbure. Mais il est préférable de présenter les résultats sous une forme plus directe, celle de la combinaison pure et simple.

Voici les phénomènes thermiques correspondants :

1. Carbures incomplets du premier ordre. — Oxydation.

	Acide à l'état de gaz normal.	Acide liquide.
C^2H^4 gaz + O^2 = $C^2H^4O^2$, acide acétique.....	+121,9	+131,9
C^3H^6 gaz + O^2 = $C^3H^6O^2$, acide propionique..	+121,9	+131,9
C^4H^8 (iso) gaz + O^2 = $C^4H^8O^2$, acide butyrique	»	+131,4
C^5H^{10} gaz + O^2 = $C^5H^{10}O^2$, acide valérique normal..............................	»	+127,4 }
C^5H^{10} gaz + O^2 = $C^5H^{10}O^2$, acide valérique (dérivé de l'alc. de ferment.)................	»	+135,2 }
C^3H^4 gaz + O^2 = $C^3H^4O^2$, acide acrylique liq..	»	+152,0 env.

Voici d'autres valeurs, où les états physiques ne sont pas parallèles avec les précédents :

C^8H^8 liq. + O^2 = $C^8H^8O^2$, acide phénylacétique sol.............	+113,4
$C^{14}H^{12}$ stilbène sol. + O^2 = $C^{14}H^{12}O^2$, acide diphénylacétique sol.	+129,8
$C^{10}H^{16}$ solide + O^2 = $C^{10}H^{16}O^2$, acide camphique liquide........	+104,5
(autre) solide..........	+101,9

Pour rétablir le parallélisme, il faudrait ajouter dans le premier membre de l'équation les chaleurs de vaporisation, W, et les chaleurs de fusion, S, des carbures; et faire les changements inverses dans le second membre.

D'après ces Tableaux :

1° Les valeurs relatives à la série forménique donnent, pour l'état gazeux de l'acide, un nombre moyen voisin de $+122^{Cal}$, ou $+61,0 \times 2$. Ce nombre s'approche du double de la chaleur de formation de l'eau ($H^2 + O = H^2O$ gaz : $+58^{Cal},1$); mais les rapports de condensation ne sont pas les mêmes.

2° Pour l'état liquide de l'acide, la valeur moyenne est $+132^{Cal}$, ou 66×2 : ce nombre est voisin également de 69×2, c'est-à-dire double de la chaleur de formation de l'eau.

3° Il y a quelque différence entre la formation des isomères de structure; par exemple +7,8 pour les acides valériques.

4° Le changement de l'allylène en acide acrylique donnerait lieu à une valeur notablement plus forte. Mais il s'agit ici d'un carbure incomplet, qui appartient à une autre catégorie que l'éthylène et ses homologues.

5° Dans la série benzénique, le styrolène fournit un nombre plus faible. Même si on le rapportait à l'état gazeux du carbure et à l'état liquide de l'acide, il demeurerait voisin de 118^{Cal}, c'est-à-dire notablement moindre que dans la série grasse.

Le stilbène, au contraire, fournirait, par un calcul semblable, une valeur voisine de 138^{Cal}, c'est-à-dire plus forte que dans la série grasse, les états physiques étant rendus comparables.

6° Dans la série camphénique, la même réaction, évaluée pour l'état gazeux du carbure et liquide de l'acide, fournirait un chiffre voisin de 114^{Cal}, c'est-à-dire analogue au styrolène et même plus faible; il est inférieur en tout cas aux chiffres de la série grasse. Cet amoindrissement des valeurs thermiques se retrouve dans la plupart des réactions du camphène (ce Volume, p. 509).

2. Carbures incomplets d'un ordre supérieur. — Oxydation.

Même réaction 2 fois répétée (acides bibasiques).

C^2H^2 (—)(—) gaz + $2O^2$ = $C^2H^2O^4$, ac. oxalique sol.........	+253,4	ou 126,7×2
C^3H^4 (—)(—) gaz + $2O^2$ = $C^3H^4O^4$, acide malonique sol.....	+260,7	ou 130,3×2
$C^{10}H^{16}$ (—)(—) gaz + $2O^2$ = $C^{10}H^{16}O^4$, ac. camphorique sol..... (citrène)	+239,0	ou 119,5×2

Même réaction 3 fois répétée (acide tribasique.)

C^6H^6 (—)(—)(—)(—) + $3O^2$ = $C^6H^6O^6$, ac. aconitique sol....... dipropargyle gaz	+375,6	ou 125,2×5

Les valeurs dans la série grasse sont voisines des multiples des valeurs relatives à la réaction simple, quoique un peu plus faibles.

Pour la série camphénique, le chiffre est inférieur aux précédents, comme plus haut. Cependant il demeure peu éloigné de la valeur 114, calculée précédemment; surtout si l'on tient compte des différences de structure des carbures isomères.

3. Réactions hydrogénante et oxydante cumulées.

	Acide gaz.	Acide liq.
C^2H^2(—)(—) gaz + H^2 + O^2 = $C^2H^4O^2$, ac. acétique...	+165,3	+175,3
C^3H^4(—)(—) gaz + H^2 + O^2 = $C^3H^4O^2$, acide propionique liquide..................................	+165,1	+175,1
$C^{10}H^{16}$ (camphène) sol. + H^2 + O^2 = $C^{10}H^{18}O^2$, acide campholique solide..............................	+127,6	»

1° Les valeurs relatives à la série grasse sont sensiblement égales pour les deux carbures. Elles sont nécessairement la somme des deux réactions hydrogénante et oxydante, successivement accomplies; somme qui surpasse en fait de 95^{Cal} la chaleur de formation de l'eau.

2° On remarquera combien ce phénomène s'écarte de la fixation de l'oxygène sur l'eau, avec production de bioxyde d'hydrogène, car

$$H^2O \text{ liq.} + O = H^2O^2 \text{ liq.}$$

absorbe $-21^{Cal},6$. Ceci accuse une fois de plus la différence entre le prétendu hydroxyle et l'eau oxygénée.

3° La valeur relative à la série camphénique est bien plus faible, conformément à une remarque déjà faite. On va y revenir.

4. Réactions oxydante et hydratante cumulées.

$C^2H^2(-)(-)$ gaz + O + H^2O liq. = $C^2H^4O^2$. ac. acétique liq......	+106,3
$C^3H^4(-)(-)$ gaz + O + H^2O liq. = $C^3H^6O^2$, ac. propionique liq...	+106,1
$C^{10}H^{16}$ camph. sol. + O + H^2O liq. = $C^{10}H^{18}O^2$, ac. campholiq. sol.	+ 58,6

1° Les réactions de l'acétylène et de l'allylène sont réelles et faciles à exécuter avec l'acide chromique pur. Leur valeur thermique l'emporte sur la somme des deux réactions qui changent l'éthylène :

L'une en aldéhyde +71,5,

L'autre en alcool +15,3; soit en tout +86,8.

Cette circonstance montre l'intervention du changement de fonction, engendrant un acide. Un tel changement n'est pas en réalité la somme de la formation d'un carbonyle et d'un hydroxyle, comme la notation atomique

H
|
CO.OH

tendrait à le faire croire.

2° La formation de l'acide campholique répond à une valeur bien plus faible, même en y ajoutant la chaleur de vaporisation du camphène ($+10^{Cal}$ environ). C'est qu'il y a ici un double travail, le camphène étant en réalité un carbure cyclique, qui demeure incomplet du premier ordre $C^{10}H^{16}(-)$; au lieu de l'être du troisième, comme son isomère de la série normale. Dès lors, la formation de l'acide campholique répondrait à la fois à une addition simple et à la rupture de l'une des liaisons cycliques, rupture accomplie avec une certaine absorption de chaleur.

5. Réactions oxydante, hydratante et alcoolique cumulées.

$C^2H^2(-)(-)$ + O + H^2O liq. + O = $C^2H^4O^3$, acide glycollique...	+149,4
$C^3H^4(-)(-)$ + O + H^2O + O = $C^3H^6O^3$, acide lactique........	+151,0

Cette transformation répond à une réaction réelle, le perchlorure d'acétylène étant changé en acide glycollique par l'action de la potasse.

Les valeurs sont à peu près les mêmes pour les deux carbures. Si l'eau de l'acide glycollique était éliminée, la réaction apparente se réduirait à

$C^2H^2(-)(-) + 2O = C^2H^2O^2$, anhydride glycollique .... $+148^{Cal},3$

Or, cette réaction est précisément celle qui change le camphène en anhydride ou olide oxycampholénique, isomère de l'acide camphique :

$C^{10}H^{16}$ sol. $+ 2O = C^{10}H^{16}O^2$, anhydride oxycampholénique .... $+113,7$ ou $116,6$ (selon les isomères).

Nous observons toujours le même écart thermique pour la série camphénique, comparée à la série grasse.

Rappelons que l'addition de $2O$ à un carbure incomplet du deuxième ordre donne également naissance à un aldéhyde diatomique isomère. Mais la chaleur dégagée dans ce cas a été trouvée inférieure seulement de 5^{Cal} pour le glyoxal, comparé à l'anhydride glycollique (ce Volume, p. 515, 517).

§ 4. — Formation des acides par addition des éléments de l'acide carbonique, ou par substitution d'acide formique, ou bien d'oxyde de carbone et d'eau, avec les carbures d'hydrogène.

Les acides qui renferment deux atomes d'oxygène peuvent les perdre à l'état d'acide carbonique, sous l'influence des hydrates alcalins, en engendrant des carbures d'hydrogène

$$C^{n+1}H^{2p}O^2 + NaOH = CO^3NaH + C^nH^{2p}.$$

Réciproquement, le carbure C^nH^{2p} peut fixer les éléments de l'acide carbonique par diverses voies. Par exemple, on le change en éther chlorhydrique, $C^nH^{2p-1}Cl$, puis en éther cyanhydrique, $C^nH^{2p-1}(CAz)$; et ce dernier, décomposé par les agents d'hydratation, devient un acide $C^{n+1}H^{2p}O^2$

$$C^nH^{2p-1}(CAz) + 2H^2O = C^{n+1}H^{2p}O^2 + AzH^3.$$

Si l'on observe que l'acide cyanhydrique est le nitrile de l'acide formique

$$CH^2O^2, AzH^3 = CHAz + 2H^2O,$$

on voit aussitôt que le phénomène total équivaut à la substitution de l'hydrogène, H^2, par l'acide formique, CH^2O^2; cet acide équivalant lui-même à l'oxyde de carbone et aux éléments de l'eau, $CO + H^2O$.

De là, divers procédés de synthèse, qui prennent pour point de départ, soit le carbure

$$C^nH^{2p}$$

modifié par substitution

$$C^nH^{2p-2}(CH^2O^2) \quad \text{ou} \quad C^nH^{2p-1}(COOH);$$

soit le carbure incomplet

$$C^nH^{2p-2}(—)$$

additionné d'abord des éléments de l'eau, de façon à former un alcool

$$C^nH^{2p-2}(H^2O);$$

puis on remplace l'eau successivement par HCl, CHAz, CH^2O^2, ce qui rentre dans la méthode précédente.

On peut encore faire agir sur l'alcoolate alcalin l'oxyde de carbone, qui constitue ainsi un acide dérivé de l'acide formique

$$C^nH^{2p-2}(KHO) + CO = C^nH^{2p-2}(CHKO).$$

Nous allons examiner ces réactions génératrices des acides, au point de vue thermique.

I. — Acides monovalents formés par addition d'acide carbonique.

	Acide gazeux.	Acide liquide.	Acide solide.
Série forménique.			
H^2 gaz + CO^2 gaz = CH^2O^2 gaz normal, acide formique	—3,6	+ 7,2	+ 9,7
CH^4 gaz + CO^2 gaz = $C^2H^4O^2$ gaz normal, acide acétique	—6,0	+ 4,2	+ 6,5
C^2H^6 + CO^2 gaz = $C^3H^6O^2$ gaz, acide propionique	—5,1	+ 4,9	»
C^3H^8 + CO^2 gaz = $C^4H^8O^2$, acide butyrique	»	+ 4,0	»
» (iso)	»	+10,4	
C^4H^{10} (iso) + CO^2 gaz = $C^5H^{10}O^2$, acide valérique	»	+ 5,4	»
» (iso)	»	+10,4	
C^5H^{12} + CO^2 gaz = $C^6H^{12}O^2$, acide hexylique	»	+13,3	»
» (isobutylacétique)	»	+ 6,5	
C^6H^{14} gaz + CO^2 gaz = $C^7H^{14}O^2$, acide éthylpropylacétique	»	+ 3,8	»
Série benzénique.			
C^6H^6 gaz + CO^2 gaz = $C^7H^6O^2$, acide benzoïque	»	+ 8,9	+11,2
C^7H^8 gaz + CO^2 gaz = $C^8H^8O^2$, acide orthotoluique	»	»	+12,1
C^8H^{10} gaz + CO^2 gaz = $C^9H^{10}O^2$, acide hydrocinnamique	»	»	+ 7,1
C^9H^{12} (propyl) gaz + CO^2 gaz = $C^{10}H^{12}O^2$, acide cuminique	»	»	+17,4
Carbures non saturés.			
C^3H^6 gaz + CO^2 = $C^4H^6O^2$, acide crotonique	»	+20,8	»
C^4H^8 (iso) gaz + CO^2 = $C^5H^{10}O^2$, acide angélique	»	»	+15,6
» acide tiglique	»	»	+24,0
C^8H^8 gaz + CO^2 = $C^9H^8O^2$, acide cinnamique	»	»	+ 3,2 + W (1)
$C^{10}H^8$ gaz + CO^2 = $C^{11}H^8O^2$, acide napthoïque α	»	»	+ 9,2 + W
» » β	»	»	+13,4 + W

(1) W, chaleur de vaporisation du carbure.

D'après ces nombres :

1° Dans l'état gazeux normal, la formation des acides gras de la série forménique, au moyen de l'acide carbonique et d'un carbure d'hydrogène, absorbe environ $-5^{Cal},5$; le nombre étant à peu près le même pour les acides acétique et propionique que pour l'acide formique, ce dernier calculé depuis l'hydrogène. De là résulte la nécessité de procédés indirects de synthèse.

2° Dans l'état liquide, les nombres qui expriment cette formation sont positifs et oscillent entre 4^{Cal} et 7^{Cal}, lorsque le carbure et l'acide présentent une constitution similaire. L'écart est plus fort pour les acides dont la structure diffère de celle du carbure, et il s'élève à +10,3 et à +13,3 : c'est-à-dire qu'il offre un excès de 6^{Cal} à 7^{Cal} sur le premier cas.

3° La série benzénique fournit un nombre intermédiaire pour l'acide benzoïque liquide. Dans l'état solide, la valeur est presque égale pour les acides benzoïque et orthotoluique; mais les écarts sont compris entre 7^{Cal} et 17^{Cal}, pour les acides supérieurs à structure différente.

En somme, pour les carbures saturés, ou relativement saturés, la fixation de CO^2 oscille autour de valeurs thermiques fort voisines.

4° Quant aux carbures non saturés, la valeur thermique de la réaction est notablement plus forte pour le dérivé liquide du propylène. Elle l'est également pour les dérivés du butylène, même en tenant compte de la chaleur qui serait absorbée par leur fusion.

De même pour le styrolène et la naphtaline, si l'on tient compte à la fois de la chaleur de vaporisation de ces carbures et de la chaleur de fusion des acides correspondants.

II. — Acides polybasiques formés par addition d'acide carbonique.

Acides bibasiques solides.

			Carbure gazeux.
$H^2 + 2CO^2$ gaz	$= C^2H^2O^4$,	acide oxalique	$+ 9,0$ ou $4,5 \times 2$
$CH^4 + 2CO^2$	$= C^3H^4O^4$,	acide malonique	$+ 6,2$ ou $3,1 \times 2$
$C^2H^6 + 2CO^2$	$= C^4H^6O^4$,	acide succinique	$+17,9$ ou $9,0 \times 2$
»	»	isomères	$+ 9,8$ ou $4,9 \times 2$
$C^3H^8 + 2CO^2$	$= C^5H^8O^4$,	acide glutarique	$+12,3$ ou $6,1 \times 2$
	»	isomères	de $+9,0$ à $13,1$
$C^4H^{10} + 2CO^2$	$= C^6H^{10}O^4$,	acide adipique	$+18,3$ ou $9,1 \times 2$
»	»	isomères	de $10,8$ à $16,1$
$C^5H^{12} + 2CO^2$	$= C^7H^{12}O^4$,	acide pimélique	$+15,0$ ou $7,5 \times 2$
»	»	isomère	$+10,6$

		Carbure gazeux.
$C^2H^4 + 2CO^2$	$= C^4H^4O^4$, acide fumarique.........	$+22,5$ ou $11,2 \times 2$
»	» maléique...............	$+14,4$ ou $7,2 \times 2$
$C^3H^6 + 2CO^2$	$= C^5H^6O^4$. acide itaconique.........	$+11,2$ ou $5,6 \times 2$
»	» isomères..............	de $+5,2$ à $10,5$
$C^4H^8 + 2CO^2$	$= C^6H^8O^4$, acide tétraméthylénodicarbonique........................	$+\ 8,5$ ou $4,1 \times 2$
$C^2H^2 + 2CO^2$	$= C^4H^2O^4$, ac. acétylénodicarbonique.	$+\ 9,5$ ou $4,7 \times 2$

	Carbure liquide.	Carbure gazeux.
C^6H^{12} (hexahydrobenz.) $+ 2CO^2$ $= C^8H^{12}O^4$ (isomères).......	$+\ 3,7$ à $4,6$	$W + 4$ env.
C^6H^{10} (tétrahydrobenz.) $+ 2CO^2$ $= C^8H^{10}O^4$ (isomères).......	$+11,2$ à $12,4$	$W + 12$ env.
C^6H^8 (dihydrobenzol.) $+ 2CO^2$ $= C^8H^8O^4$ (isomères)........	$+\ 4,9$ à $11,9$	$W + 4,9$ à $11,9$
$C^6H^6 + 2CO^2$ $= C^8H^6O^4$, acide phtalique...	$+19,7$	$+12,5$ ou $6,2 \times 2$
» isomères.........	$+20,5$ à $22,6$	$+13,2$ et $+15,3$
$C^7H^8 + 2CO^2$ $= C^7H^8O^4$, acide uvitinique...	$+20,3$	$+12,6$ ou $6,3 \times 2$
$C^{10}H^8 + 2CO^2$ $= C^{12}H^8O^4$ acide naphtalique .	$-\ 3,2$	
» (carbure solide)...	$+\ 1,2$	$W + 1,2$

Acides tribasiques et autres solides.

C^3H^8 gaz $+ 3CO^2$ $= C^6H^8O^6$, acide tricarballylique.....	$+13,4$	ou	$4,5 \times 3$
C^3H^6 gaz $+ 3CO^2 = C^6H^6$, ac. aconitique.	$+21,3$	ou	$7,1 \times 3$
C^3H^6 gaz $+ 4CO^2$ $= C^7H^6O^8$, ac. triméthylénocarbonique.	$+26,3$	ou	$6,6 \times 4$
$C^6H^6 + 3CO^2 = C^9H^6O^6$, ac. trimésique..	$+16,5$	ou	$5,5 \times 3$
$C^6H^6 + 4CO^2 = C^{10}H^6O^8$, ac. pyromellique	$+16,7$	ou	$4,2 \times 4$
$C^6H^6 + 6CO^2 = C^{12}H^6O^{12}$, ac. mellique..	$+\ 4,1$	ou	$+0,7 \times 6$
C^6H^{12} (hexahydrobenzol gazeux) $+ 6CO^2$ $= C^{12}H^{12}O^8$, acide hexahydromellique.	$+9,3 + W$	ou	$+\left(1,5 + \frac{W}{6}\right) \times 6$

Nous trouvons, pour la formation des acides polybasiques, des valeurs voisines de celles qui expriment la formation des acides monobasiques, toutes ces formations étant rapportées à une même proportion d'acide carbonique. Les nombres ne sont pas d'ailleurs tout à fait constants : en partie à cause de la diversité de structure

des corps isomères, en partie à cause des erreurs inévitables d'expérience.

§ 5. — Formation des acides par addition d'acide formique aux carbures d'hydrogène.

Cette addition pure et simple ne peut intervenir que pour les carbures incomplets. Elle équivaut à l'addition de l'acide formique et d'un alcool, avec élimination d'eau, H^2O.

Acides monobasiques.

	Acides liquides.	
C^2H^4 gaz + CH^2O^2		
= $C^3H^6O^2$, acide propionique	+35,6	
Les deux acides gazeux........... +36,4		
C^3H^6 + CH^2O^2		
= $C^4H^8O^2$, acide butyrique.............	+36,7	}
iso..............	+43,1	}
C^4H^8 + CH^2O^2		
= $C^5H^{10}O^2$, acide valérique.............	+30,6	}
iso..............	+38,4	}
C^5H^{10} + CH^2O^2		
= $C^6H^{12}O^2$, acide caproïque	+40,8	
C^3H^4 + CH^2O^2		
= $C^4H^6O^2$, acide crotonique.......	+56,6	
C^8H^8 gaz + CH^2O^2 sol.		
= $C^9H^{10}O^2$, acide hydrocinnamique sol...		+ 20,3 + W

Acides bibasiques.

	Acides solides.
C^2H^2 + $2CH^2O^2$ sol.	
= $C^4H^6O^4$, acide succinique sol...............	+79,9 ou 40,0 × 2
iso...............	+71,8 ou 35,9 × 2
C^3H^4 + $2CH^2O^2$ sol.	
= $C^5H^8O^4$, acide glutarique sol...............	+76,0 ou 38,0 × 2
isomères.................	+76,8 à 72,9

1° Dans la série forménique et pour les acides monobasiques, la valeur thermique varie de 36^{Cal} à 41^{Cal}; avec des différences notables, suivant la structure des acides.

2° L'état gazeux de tous les corps et l'état liquide des deux acides donnent à peu près le même chiffre.

3° Il semble qu'il y ait une certaine tendance à son accroissement, corrélativement avec celui du poids moléculaire.

4° L'acide crotonique, molécule non saturée, fournit, comme ci-dessus (p. 620), une valeur plus forte.

L'acide hydrocinnamique, au contraire, fournit une valeur plus faible.

5° Les acides bibasiques fournissent des valeurs sensiblement doubles des acides monobasiques, avec des variations analogues.

En principe, on doit aussi envisager l'addition de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, et même d'un acide quelconque, avec un carbure d'hydrogène (ou bien avec un alcool et séparation de H^2O). Pour l'acide acétique, il suffira de remplacer dans les calculs par sa chaleur de formation propre, celle de l'acide formique. De là résulte la conséquence suivante.

L'intervalle des chaleurs de formation par les éléments entre les acides acétique et formique est de 15^{Cal}, soit double à peu près de la différence homologue générale 7. Si donc nous envisageons deux acides isomères, formés l'un au moyen de l'acide formique, l'autre au moyen de l'acide acétique (ou d'un homologue supérieur), la chaleur dégagée dans la formation des derniers par l'équation génératrice :

$$\text{Acide} + \text{carbure} = \text{acide nouveau}$$

ou

$$\text{Acide} + \text{alcool} = \text{acide nouveau} + H^2O,$$

sera plus forte de 7^{Cal} à 8^{Cal}, dans le cas de l'acide formique, que dans le cas de l'acide acétique ou de ses homologues.

§ 6. — Formation des acides au moyen des alcools.

Cette formation a lieu suivant trois modes distincts :

1° Par l'oxydation d'un alcool, renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

2° et 3° Par l'addition des éléments de l'oxyde de carbone, ou de l'acide carbonique, à un alcool moins carboné.

I. — Oxydation des alcools renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Commençons par le premier mode. Il répond, pour les acides monovalents, à la formule suivante :

$$(1) \qquad C^n H^{2p+2} O + O^2 = C^n H^{2p} O^2 + H^2 O;$$

ce qui équivaut, soit à la substitution de l'oxygène à l'eau, à volumes gazeux égaux,

$$C^n H^{2p}(H^2 O) + O^2 = C^n H^{2p}(O^2) + H^2 O;$$

soit à la substitution de l'acide formique à l'alcool méthylique

$$C^{n-1} H^{2p}(CH^4 O) + O^2 = C^{n-1} H^{2p}(CH^2 O^2) + H^2 O;$$

ou, ce qui revient au même, à la substitution du carboxyle, CO.OH, soit au méthyle, CH^3, dans le carbure, soit au résidu $CH^2.OH$ dans l'alcool,

$$\underbrace{\begin{matrix} C^{n-1} H^{2p+1} \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}_{\text{Carbure.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^{n-1} H^{2p+1} \\ | \\ CH^2.HO \end{matrix}}_{\text{Alcool.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^{n-1} H^{2p+1} \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide.}}$$

La chaleur X, dégagée par la réaction (1), sera

$$X = C - A + B,$$

A, C, B étant les chaleurs de formation respectives de l'alcool, de l'acide et de l'eau.

Si l'on retranche la chaleur de formation de l'eau B, qui est une quantité constante, il reste C — A pour exprimer la chaleur de transformation d'un alcool en acide.

Nous nous bornerons à donner cette valeur C — A dans le Tableau suivant :

1. Alcools monovalents.

Série forménique.

			Tout gaz.	Tout liquide.
CH^4O liq.	changé en	CH^2O^2	+37,4	+39,8
C^2H^6O	»	$C^2H^4O^2$	+47,4	+47,3
C^3H^8O	»	$C^3H^6O^2$	+43,9	+43,9
$C^4H^{10}O$ (iso)	»	$C^4H^8O^2$ (iso)..	»	+43,3
$C^5H^{12}O$ (ferm.)	»	$C^5H^{10}O^2$......	»	+50,9

Série benzénique.

C^7H^8O liq. changé en $C^7H^6O^2$..........	»		+51,1	+53,4 (¹)

Série camphénique.

$C^{10}H^{18}O$ sol.	»	$C^{10}H^{16}O^2$ sol......	»	»	+41,2 (¹)

Le premier terme fournit la valeur la plus faible; les suivantes varient de 43^{Cal} à 51^{Cal}.

Ces valeurs sont voisines pour la série grasse et la série benzénique; avec tendance à un certain accroissement, corrélatif de celui des poids moléculaires.

Le chiffre même relatif à l'acide camphique, quoique sensiblement plus faible (les états physiques de l'alcool et de l'acide étant d'ailleurs corrélatifs), ne s'écarte pas beaucoup des valeurs relatives aux acides gras.

2. Alcools bivalents.

Premier terme d'oxydation.

$C^2H^6O^2$ liq. changé en $C^2H^4O^3$ liq. (acide alcool)....	+48,0
{ $C^3H^8O^2$ liq. » $C^3H^6O^3$ liq. (acide alcool)....	+39,7 }
{ iso »	+47,7 }
$C^{10}H^{20}O$, terpine sol. changée en $C^{10}H^{18}O^3$ sol (¹).	+36 env.
$C^7H^8O^2$, saligénine (alcool phénol) sol. changé en $C^7H^6O^3$, acide salicylique sol.................	+42,0

Second terme d'oxydation (²).

$C^2H^6O^2$ liq. changé en $C^2H^2O^4$ sol. (ac. bibasique)..	+85,3 ou 42,6 × 2
{ $C^3H^8O^2$ liq. » $C^3H^4O^4$ sol. (ac. bibasique)..	+86,0 ou 43,0 × 2
{ iso » ..	+91,0 ou 45,5 × 2
$C^{10}H^{20}O$ crist. » $C^{10}H^{16}O^4$ crist..............	+67,8 ou 33,9 × 2

D'après ce Tableau :

1° Le changement d'un alcool bivalent en acide bibasique, lequel répond à la réaction des acides monovalents deux fois répétée, fournit des chiffres à peu près doubles de celle-ci; sauf pour la

(¹) Acide répondant à l'olide $C^{10}H^{16}O^2$.

(²) Les trois premiers nombres de ce Tableau devraient être diminués de S, chaleur de solidification des alcools générateurs, laquelle doit être voisine de 4^{Cal}.

formation de l'acide camphorique, au moyen de la terpine. Ce dernier corps d'ailleurs n'est pas en réalité l'alcool bivalent correspondant au camphène, mais un alcool dérivé d'un carbure isomère, de constitution différente.

2° La première oxydation d'un alcool bivalent, c'est-à-dire son changement en acide monobasique (acide-alcool), fournit une quantité de chaleur répondant à celle des acides monobasiques proprement dits au moyen des alcools monovalents : ce qui s'explique par le parallélisme des réactions.

De même celle d'un alcool phénol en acide phénol.

Il résulte de cette relation que la transformation des acides-alcools en acides bibasiques doit, même au point de vue thermique, répondre à la transformation d'un alcool proprement dit en acide : on y reviendra tout à l'heure sous ce point de vue.

Les alcools de valence plus élevée fournissent quelques valeurs analogues, que voici :

3. Alcools polyvalents.

		Tous corps solides.
$C^3H^8O^3$, glycérine crist.......	$C^3H^4O^5$, ac. tartronique.....	+100,2 ou 50,1 × 2
	$C^3H^2O^6$, ac. mésoxalique?...	+127,1 ou 42,4 × 3
$C^4H^{10}O^4$, érythrite crist.......	$C^4H^6O^6$, ac. tartrique.......	+ 54,5 ou 27,2 × 2
$C^5H^{10}O^5$, arabitol. crist........	$C^5H^8O^7$, ac. trioxyglutar.?...	+ 85,3 ou 42,6 × 2
$C^6H^{14}O^6$, dulcite crist.........	$C^6H^{10}O^8$, ac. succinique......	+107,6 ou 53,8 × 2

La plupart de ces valeurs ne s'écartent pas des limites répondant aux différences de structure; à l'exception de l'acide tartrique, déjà signalé comme un peu anormal à ce point de vue (p. 613).

II. — Addition des éléments de l'oxyde de carbone aux alcools.

Cette addition équivaut à celle de l'acide formique, avec séparation d'eau. Elle s'effectue directement au moyen des alcoolates alcalins, en donnant lieu simultanément à des isomères d'une autre fonction, les éthylformiates [1]. Par voie indirecte, elle a lieu au moyen des éthers cyanhydriques.

Série forménique. — L'addition de l'oxyde de carbone transforme une fonction alcoolique en une fonction acide.

Voici les valeurs thermiques correspondantes :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 139.

		Eau gaz.	Alcool et acide liquide.	Alcool et acide solide.
	1. Acides monovalents.			
$CO + H^2O$	$= CH^2O^2$	$+6,5$	$+6,4$	$+5,1$
» $+ CH^4O$	$= C^2H^4O^2$	$+27,8$	$+29,4$	»
» $+ C^2H^6O$	$= C^3H^6O^2$	$+26,6$	$+26,5$	»
» $+ C^3H^8O$	$= C^4H^8O^2$	»	$+24,1$	»
» »	» iso	»	$+30,5$	»
» $+ C^4H^{10}O$ iso.	$= C^5H^{10}O^2$ iso	»	$+39,9$	»
$CO + C^6H^6O$ (phénol)	$= C^7H^6O^2$	»	$+31,3$	$+31,3$
» $+ C^7H^8O$ (o)	$= C^8H^8O^2$ (o)	»	»	$+18,6$
» » (m)	» (m)	»	»	$+20,1$
» » (p)	» (p)	»	»	$+21,2$
» $+ C^8H^{10}O$ (o)	$= C^9H^{10}O^2$ (hydrocinn.)	»	»	$+18,1$
	2. Acides alcools.			
$CO + C^2H^6O^2$	$= C^3H^6O^3$	»	$+29,0$	
» $+ C^3H^8O^2$	$= C^4H^8O^3$	»	$+27,4$	
» $+ C^7H^8O^2$ (saligénine)	$= C^8H^8O^3$	»	»	$+15,9$
$CO + C^6H^6O^2$ hydroq. (para)	$= C^7H^6O^3$	»	»	$+27,8$
» » résorcine (méta)	»	»	»	$+22,6$
» » pyrocat. (ortho)	»	»	»	$+18,4$
	3. Acides bibasiques.		Alcool liquide et acide solide (1).	
$2CO + C^2H^6O^2$	$= C^4H^6O^4$ sol.	»	$+65,1$	ou $32,5 \times 2$
» »	» iso sol.	»	$+57,0$	ou $28,5 \times 2$
» $C^3H^8O^2$	$= C^5H^8O^4$ ac. glutar. sol.	»	$+51,5$	ou $25,7 \times 2$

(1) Il faudrait retrancher la chaleur de solidification de l'alcool, S, pour rendre les résultats comparables.

D'après ces nombres :

1° L'addition de l'oxyde de carbone aux éléments de l'eau ou des alcools, c'est-à-dire la synthèse des acides par l'oxyde de carbone, dégage toujours de la chaleur;

2° Ce dégagement est sensiblement le même : soit que l'on envisage tous les corps comme gazeux; soit que l'on envisage l'alcool et l'acide sous des états physiques liquides ou solides correspondants;

3° Ce dégagement est minimum pour l'acide type, je veux dire pour l'acide formique;

4° Dans la série des acides gras, les valeurs sont voisines, avec des inégalités attribuables à la structure différente;

5° De même avec les alcools diatomiques;

6° Le phénol ordinaire répond à une valeur thermique analogue. Mais les crésols et xylénols, ainsi que la saligénine, donnent des valeurs beaucoup plus faibles. Elles sont à peu près les mêmes pour les crésols et xylénols;

7° Les phénols bivalents fournissent des valeurs intermédiaires entre le phénol ordinaire et les crésols;

8° La fixation de deux molécules d'oxyde de carbone sur les alcools bivalents, avec formation d'acides bibasiques, répond à des valeurs thermiques à peu près doubles des alcools monovalents.

Rappelons ce qui a été dit plus haut pour la comparaison de l'addition de l'acide formique aux carbures d'hydrogène avec celle des acides homologues (p. 624).

III. — Addition des éléments de l'acide carbonique aux alcools.

Cette addition équivaut, comme dans le cas des carbures d'hydrogène (p. 619), à l'addition d'une fonction acide, c'est-à-dire à la substitution de H^2 par CH^2O^2; ou bien de H par CO.OH, ce qui est la même chose.

De là résultent des acides alcools

$$\left\{\begin{array}{lcl} C^nH^{2p+2}O & \text{engendrant} & C^{n+1}H^{2p+2}O^3 \\ C^nH^{2p}(H^2O) & \text{»} & C^nH^{2p-2}(CH^2O^2)(H^2O), \end{array}\right.$$

c'est-à-dire

$$\begin{array}{l} CH^2.HO \\ | \\ C^{n-1}H^{2p-1} \end{array} + CO^2 = \begin{array}{l} CH^2.HO \\ | \\ C^{n-1}H^{2p-2} \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

La réaction, on le sait, s'exécute par diverses voies : spécialement en ajoutant les éléments des aldéhydes à ceux de l'acide formique, par l'intermédiaire d'un dérivé cyanhydrique.

Voici le Tableau des exemples pour lesquels on possède des valeurs thermiques.

Série forménique.

	Alcool et acide liquides.	Alcool et acide solides.
$CO^2 + C\,H^4O = C^2H^4O^3$, ac. glycollique...	+4,3	»
$CO^2 + C^2H^6O = C^3H^6O^3$, ac. lactique.....	+3,2	»
$CO^2 + C^3H^8O = C^4H^8O^3$, ac. oxybutyrique.	+8,3	»

Série benzénique.

$CO^2 + C^6H^6O = C^7H^6O^3$.................	»	de +1,0 à +10,1 (selon l'isomérie)
$CO^2 + C^7H^8O = C^8H^8O^3$, ac. créosotiques.	»	+1,1 en moy.
$CO^2 + C^6H^6O^2 = C^7H^6O^4$, ac. résorcyliq. β.	»	+6,5
$CO^2 + C^6H^6O^3 = C^7H^6O^5$, ac. gallique et isomères..............................	»	+5,2 à + 5,4

On voit que la formation des acides par cette voie ne dégagerait que peu de chaleur. Si l'acide carbonique était rapporté à l'état solide, la chaleur deviendrait même nulle, ou faiblement négative.

§ 7. — Formation des acides au moyen des aldéhydes.

Cette formation a lieu suivant trois modes distincts :

1° Par l'addition d'un atome d'oxygène à un aldéhyde, ce qui fournit un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone

$$C^nH^{2p}O + O = C^nH^{2p}O^2 :$$

l'aldéhyde, composé incomplet (p. 574), $C^nH^{2p}O$ (—), se change par là en un composé complet, $C^nH^{2p}O^2$.

Dans la notation atomique, on suppose une transposition d'hydrogène, qui change le carbonyle en carboxyle

$$\begin{matrix}CO\\ |\\ C^{n-1}H^{2p}\end{matrix} + O = \begin{matrix}CO.OH\\ |\\ C^{n-1}H^{p-1}.\end{matrix}$$

En tous cas, la réaction développe une fonction acide.



2° Par l'addition des éléments de l'eau à un aldéhyde

$$C^nH^{2p}O + H^2O = C^nH^{2p+2}O^2;$$

ce qui change une fonction aldéhydique en une fonction acide simple

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ C^{n-1}H^{2p} \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ C^{n-1}H^{2+1}. \end{matrix}$$

Cette notation suppose le partage des éléments de l'eau entre deux résidus hydrocarbonés différents, c'est-à-dire une double réaction.

3° Par l'addition des éléments de l'acide formique à un aldéhyde

$$C^nH^{2p}O + CH^2O^2 = C^{n+1}H^{2p+2}O^3;$$

ce qui développe à la fois une fonction acide et une fonction alcoolique, en faisant disparaître une fonction aldéhydique. Dans la notation atomique

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ C^{n-1}H^{2p} \end{matrix} + CH.O.OH = \begin{matrix} CO - OH \\ | \\ C^{n-1}H^{2p-1} \\ | \\ CH.OH. \end{matrix}$$

I. — Formation d'un acide par addition de l'oxygène a un aldéhyde.

Voici les données thermiques connues :

Aldéhydes monovalents.	Aldéhyde et acide solides.	Aldéhyde et acide liquides.
$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$..............	+60,1	»
{ $C^2H^3ClO + O = C^2H^3ClO^2$........	+62,5 — S (¹)	»
{ Chlorure acide »	+61,2 — S	»
C^2HCl^3O (chloral) + O = $C^2HCl^3O^2$..	+67,7 — S	»
$C^5H^{10}O + O = C^5H^{10}O^2$............	+60,4	»
C^7H^6O liq. + O = $C^7H^6O^2$ sol........	+66,5	»
C^9H^8O (ald. cinn.) + O = $C^9H^8O^2$...	+70,1 — S	»
$C^{10}H^{16}O$, camphre sol. + O = $C^{10}H^{16}O^2$, acide camphique..................	»	+ 48,8

(¹) S Chaleur de solidification de l'acide.

Aldéhydes monovalents.	Aldéhyde et acide solides.	Aldéhyde et acide liquides.
C^4H^6O, ald. croton. + O = $C^4H^6O^2$...	+63,8	»
$C^5H^4O^2$, aldéhyde pyromuc. liquide + O = $C^5H^4O^3$........	+66,0 — S	»
$C^7H^6O^2$, ald. salicylique + O = $C^7H^6O^3$, solide........	+72,6 — S	»
$C^2H^2O^2$, glyoxal solide + O = $C^2H^2O^3$, acide oxyglycollique........	»	+ 45,6
$C^2H^2O^2$, glyoxal solide + O^2 = $C^2H^2O^4$, acide oxalique........	»	+112,4 ou + 56,2×2

1° La chaleur d'oxydation des aldéhydes monovalents ne varie pas beaucoup, car elle demeure voisine de 65^{Cal} dans la plupart des cas, avec une tendance à s'accroître avec le nombre d'atomes de carbone;

2° L'aldéhyde campholique fait exception, la valeur thermique étant plus faible; ce qui semble tenir à la constitution cyclique du carbure générateur;

3° Le seul aldéhyde bivalent qui ait été étudié fournit des valeurs plus petites que les précédentes;

4° Dans les deux degrés d'oxydation, la seconde réaction produit un effet à peu près double de la première.

II. — Formation d'un acide par addition des éléments de l'eau a un aldéhyde.

Cette réaction n'est pas rare en Chimie organique; mais il n'existe de données thermiques que pour deux cas :

$C^{10}H^{16}O$ camphre sol. + H^2O sol. = $C^{10}H^{18}O^2$ sol. acide campholiq... +4,1
$C^2H^2O^2$ glyoxal sol. + H^2O sol. = $C^2H^4O^3$ sol. acide glycollique . +4,2

Le changement de la fonction aldéhydique en fonction acide ne répond, dès lors, qu'à un phénomène thermique assez faible; la transposition des éléments de l'eau entre deux radicaux différents compensant l'effet de la combinaison.

Ajoutons que le cas du glyoxal est particulièrement intéressant, parce que l'anhydride véritable de l'acide glycollique existe comme composé distinct. Or le changement du glyoxal en son isomère dégage $+ 5^{Cal},0$.

III. — Formation d'un acide par addition d'un aldéhyde avec les éléments de l'acide formique, ou d'un autre acide.

Voici les exemples thermiques connus :

CH^2O^2 liq. + C^2H^4O liq. = $C^3H^6O^3$ liq.......... + 8,8
CH^2O^2 liq. + C^7H^6O liq. = $C^8H^8O^3$ sol.......... +12,7

Les deux premières valeurs sont concordantes; surtout si l'on remarque que le dernier acide fournit en plus sa chaleur de solidification.

Les acides ainsi formés sont les acides-alcools. Mais on peut obtenir aussi des acides au moyen de l'union des aldéhydes et des acides à fonction simple, cette addition étant accompagnée par l'élimination des éléments de l'eau. Dans cette condition, la fonction alcoolique ne se développe pas, le produit étant un acide, de même caractère que son générateur :

$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}}$ liq. + C^2H^4O liq. = $\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Acide crotonique.}}$ liq. + H^2O liq. dégage........ +0,4

$\underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{Acide benzoïque.}}$ sol. + C^2H^4O liq. = $\underbrace{C^9H^8O^2}_{\text{Acide cinnamique.}}$ sol. + H^2O liq. absorbe....... −0,4

La réaction répond donc à un phénomène thermique très petit.

Si on la compare avec la précédente, on est conduit à cette conséquence que la fixation des éléments de l'eau, H^2O, répondant à la fonction alcoolique, serait accompagnée par un dégagement de 10^{Cal} environ. Or c'est là précisément au voisinage de 8^{Cal} que l'on est conduit pour la formation des alcools liquides au moyen des carbures, éthyléniques semblablement liquides, unis avec l'eau (ce Volume, p. 510).

§ 8. — Formation des acides au moyen des autres acides.

On a dit en commençant que presque tous les acides organiques dérivent, en principe, de l'acide formique, par substitution des éléments de cet acide, CH^2O^2 :

Soit au formène, CH^4; ou, ce qui revient au même, du carboxyle, CO.OH, substitué au méthyle, CH^3;

Soit à l'alcool méthylique, CH^4O, ou, ce qui revient au même, de CO.OH substitué à $CH^2.OH$; ces deux modes de formation étant équivalents.

Ces modes de génération devant être repris bientôt au point de vue de l'homologie, il n'y a pas lieu de s'y étendre ici. Mais on peut envisager aussi la transformation d'un acide en un autre acide par des réactions différentes.

Ainsi elle a lieu :

1° Par perte ou gain d'hydrogène, nH^2; ce qui représente le passage d'un composé incomplet à un composé saturé :

Ac. acrylique $C^3H^4O^2(-) + H^2 = C^3H^4(H^2)O^2$ ac. propionique.

```
CH²          CH³
‖            |
CH           CH²
|            |
CO.OH        COOH;
```

2° Par perte ou gain d'oxygène, nO; ce qui représente le passage d'un acide à fonction simple à un acide-alcool :

Ac. acétique $C^2H^4O^2 + O = C^2H^2(H^2O)O^2$ ac. glycollique.

```
CH³          CH².OH
|            |
COOH         CO.OH;
```

3° Par perte ou gain des éléments de l'eau, H^2O; ce qui représente un passage analogue, accompagné d'un changement de structure :

ac. acrylique $C^3H^4O^2(-) + H^2O = C^3H^4(H^2O)O^2$ ac. hydracrylique,

```
                                CH².OH
CH²          CH².OH             |  /H
‖            |                  C<
CH           CH²         ou      \  >O
|            |                   /
COOH         CO.OH              CH.OH.
```

Le changement de l'acide phosphorique, PH^3O^4, en acide métaphosphorique, PHO^3, peut être rapproché de cette réaction; mais avec cette différence essentielle qu'il y a ici perte de 2 basicités, par perte de l'élimination d'une molécule d'eau. Ce phénomène peut être conçu, *a priori*, en Chimie organique; mais aucun exemple n'a été étudié expérimentalement au point de vue thermique.

La déshydratation est parfois accompagnée par la réunion de deux molécules d'acide en une seule, avec perte d'une seule molécule d'eau.

4° Par perte ou gain des éléments de l'acide carbonique :

$$\text{Acide oxalique : } C^2H^2O^4 = CH^2O^2 + CO^2.$$

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ H \end{array} + CO^2.$$

5° Par perte ou gain simultané des éléments de l'eau et de l'acide carbonique.

Nous n'entrerons pas dans le détail des réactions plus complexes, lesquelles rentrent au fond dans l'accumulation de plusieurs réactions simples.

I. — Formation d'un acide au moyen d'un autre acide, par perte ou gain d'hydrogène.

Ce phénomène ne change pas la basicité. Voici les données thermiques connues :

1. *Acides monovalents.*

Série forménique.

$C^4H^6O^2$, ac. crotonique liq. + H^2 = $C^4H^8O^2$, ac. butyrique liq.	+23,1; iso +29,5
$C^4H^4O^2$, ac. tétrolique liq. + H^2 = $C^4H^6O^2$, ac. crotonique liq.	+43,2
$C^5H^8O^2$, ac. angélique sol. = $C^5H^{10}O^2$, ac. valérique normal liq.	+22,2+S; iso+30,0+S
$C^5H^8O^2$, ac. tiglique sol., même réaction	+13,8 +21,6
$C^6H^8O^2$, ac. sorbique sol. + $2H^2$ = $C^6H^{12}O^2$, ac. caproïque liq.	$+36,7+S$ ou $\left(18,3+\frac{S}{2}\right)2$
$C^{11}H^{20}O^2$ sol. + H^2 = $C^{11}H^{22}O^2$ sol.	+33,0
$C^{11}H^{18}O^2$ sol. + H^2 = $C^{11}H^{20}O^2$ sol.	+27,2
$C^{18}H^{34}O^2$, ac. élaïdique sol. + H^2 = $C^{18}H^{36}O^2$, ac. stéarique sol.	+21,5(?)
$C^{18}H^{32}O^2$ sol. + H^2 = $C^{18}H^{34}O^2$ sol.	+33,6
$C^{22}H^{42}O^2$, ac. brassidiq. sol. + H^2 = $C^{22}H^{44}O^2$, ac. béhénique sol.	+20,8
$C^{22}H^{40}O^2$, ac. érucique	+27,9
$C^{22}H^{40}O^2$, ac. béhénoliq. + $2H^2$ = $C^{22}H^{44}O^2$.	+54,6 ou +27,3×2

Série benzénique.

$C^9H^8O^2$, ac. cinnamique sol. + H^2 = $C^9H^{10}O^2$, ac. hydroc. sol..... +26,3
$C^9H^6O^2$, ac. phénylpropiolique sol. + H^2 = $C^9H^8O^2$, ac. cinn. sol... +49,9
$C^{10}H^{10}O^2$, ac. isophénylcrotonique sol. + H^2 = $C^{10}H^{12}O^2$, ac. cuminiq. +25,1

Série camphénique.

$C^{10}H^{16}O^2$, ac. camphique sol. + H^2 = $C^{10}H^{18}O^2$, ac. campholique... +19,9

D'après ces nombres, l'état physique des deux acides étant supposé le même :

1° La fixation de H^2 par un acide de la série grasse (représentant une molécule incomplète du premier ordre), avec formation d'une molécule acide complète, dégage $+22^{Cal}$ environ; il y a des variations $\pm 6^{Cal}$, selon la structure des acides. L'écart est même plus grand pour l'acide $C^{11}H^{20}O^2$; mais la variation peut être ici regardée comme comprise dans les limites d'erreurs des chaleurs de combustion, pour des corps à poids moléculaire si élevé.

2° Dans la série benzénique, on trouve $+26^{Cal}$, valeur voisine. Dans la série camphénique : $+20^{Cal}$.

3° La fixation de H^2, dans la série grasse, sur une molécule incomplète du second ordre, produirait deux fois plus de chaleur (+43,2), dans le cas de l'acide tétrolique.

De même, l'acide phénylpropiolique : +49,9.

On aurait, au contraire, pour $2H^2$ fixés, un nombre +36,7 ou $18,3 \times 2$, c'est-à-dire voisin du double de la fixation de H^2 sur les molécules incomplètes du premier ordre, dans le cas de l'acide sorbique; en supposant cet acide rattaché à la série caproïque.

La discussion de ces inégalités réclamerait des faits plus nombreux et un examen nouveau de la structure spéciale des acides envisagés.

4° Je rappellerai que, dans les carbures d'hydrogène, la fixation de H^2 sur une molécule incomplète du premier ordre (p. 475) dégage $+41^{Cal}$; c'est-à-dire le double de la valeur relative aux acides correspondants, au moins pour les termes les plus simples.

On trouve encore : $+31^{Cal}$ pour le styrolène, C^8H^8. Le chiffre s'abaisse jusqu'à $+21^{Cal}$ pour le stilbène, $C^{14}H^{12}$. Ici la chaleur dégagée diminue avec la condensation du carbone; ce qui ne semble pas avoir lieu pour les acides.

5° De même, la première fixation de H^2 sur un carbure repré-

sentant une molécule incomplète du deuxième ordre (p. 207 et 475) dégage plus de chaleur que lorsqu'elle a lieu sur un carbure représentant une molécule incomplète du premier ordre: c'est précisément ce que l'on vient de signaler pour les acides. Mais l'écart est seulement de 4^{Cal} à 5^{Cal} pour l'acétylène et l'allylène, ainsi que pour le tolane; au lieu d'aller du simple au double, comme pour les acides tétrolique et phénylpropiolique. Cependant nous avons observé un écart de ce genre pour le diallyle et le dipropargyle (ce Volume, p. 478).

Enfin, entre les alcools allylique et propylique, la différence +31,4 est intermédiaire. De même entre le camphol et le menthol : +26,0.

Ces nombres, ces rapprochements et ces divergences ouvrent tout un champ d'études nouvelles, que je me borne à signaler; me proposant surtout d'indiquer les problèmes, sans entrer dans des hypothèses prématurées.

2. *Acides polyvalents à fonction simple.*

La transformation a lieu sans changement dans la basicité.

Série normale. — Acides bibasiques solides.

$C^4H^4O^4$, ac. fumariq. + H^2 = $C^4H^6O^4$, ac. succinique.......	+33,3;	iso	+25,2
$C^4H^4O^4$, ac. maléique + H^2........	+41,4;		+33,3
C^4H^2O, ac. acétylénodicarb. sol. + H^2 = $C^4H^4O^4$, ac. fumarique........	+56,5	ac. maléiq.	+48,4
$C^5H^6O^4$, ac. itaconique + H^2 = $C^5H^8O^4$, ac. glutarique.......	+30,4	isomères	+31,2 à +27,1
$C^5H^6O^4$ isomères.................	+37,0		+37,0 à +27,1
$C^6H^8O^4$, ac. triméthylénodicarb. + H^2 = $C^6H^{10}O^4$, ac. adipique........	+42,5	isomères	+42,5 à +35,0
$C^{10}H^8O^4$, ac. benzalmalonique + H^2 = $C^{10}H^{10}O^4$, ac. benzylmalonique.	+39,9		

Série normale. — Acides tribasiques.

$C^6H^6O^6$, acide aconitique + H^2 = $C^6H^8O^6$, ac. tricarballylique...	+32,0

1° La fixation de H^2 sur l'acide fumarique (molécule une fois incomplète) dégage plus de chaleur que sur les acides monobasiques correspondants. Avec son isomère, l'acide maléique, le chiffre est même double de celui de l'acide butyrique : on se rap-

proche ainsi de la perte d'énergie qui a lieu dans l'hydrogénation des carbures d'hydrogène.

L'écart entre les acides fumarique et maléique est analogue à celui qui existe entre les acides butyrique et isobutyrique.

Les relations numériques sont analogues pour les acides isomères $C^{5}H^{6}O^{4}$.

2° La fixation de H^{2} sur l'acide $C^{4}H^{2}O^{4}$ (molécule deux fois incomplète) dégage 20^{Cal} de plus que sur l'acide $C^{4}H^{4}O^{4}$; précisément comme il arrive pour les acides monobasiques $C^{4}H^{4}O^{2}$ et $C^{4}H^{6}O^{2}$.

Pour l'acide $C^{6}H^{8}O^{4}$, un écart thermique analogue existe, quoique de moindre valeur. De même pour $C^{10}H^{8}O^{4}$ (acide benzalmalonique).

3° La fixation de H^{2} sur l'acide $C^{6}H^{6}O^{6}$, tribasique, dégage une quantité de chaleur voisine de la chaleur de transformation de l'acide fumarique en acide succinique.

Ces divers phénomènes répondent à des saturations hydrogénées normales.

Séries cycliques. — Acides bibasiques.

$C^{8}H^{6}O^{4}$, ac. phtaliq. (o.) sol. + H^{2}	
= $C^{8}H^{8}O^{4}$ (o.)	— 2,5
$C^{8}H^{6}O^{4}$, ac. phtaliq. (m.) sol. + H^{2}	
= $C^{8}H^{8}O^{4}$ (Δ_{2-5})	— 7,3
$C^{8}H^{6}O^{4}$, ac. phtaliq. (p.) sol. + H^{2}	
= $C^{8}H^{8}O^{4}$ Δ_{1-4}	+ 3,8
Δ_{1-5}	— 2,8
$C^{8}H^{6}O^{4}$ (o.), ac. phtalique + $2H^{2}$	
= $C^{8}H^{10}O^{4}$ (Δ_{1})	+26,8 ou +13,4×2
» (Δ^{2})	+28,0 ou +14,0×2
isomères	+25,8 à +27,3
$C^{8}H^{6}O^{4}$, ac. phtalique (o.) + $3H^{2}$	
= $C^{8}H^{12}O^{4}$ (*cis*)	+40,0 ou +13,3×3
» (*fum.*)	+39,1 ou +13,0×3
isomères	+49,3 à +46,2; (+16,4 à +15,4)×3
$C^{8}H^{6}O^{4}$, ac. phtalique O + $4H^{2}$	
= $C^{8}H^{14}O^{4}$, ac. subérique	+49,0 ou +12,2×4

Série cyclique. — Acides hexabasiques.

$C^{12}H^{6}O^{12}$, ac. mellique + $3H^{2}$	
= $C^{12}H^{12}O^{12}$, ac. hydromellique	+71,3 ou +23,8×3

Les séries cycliques dérivées de la benzine donnent lieu à des remarques intéressantes :

1° Les fixations successives de H^2, $2H^2$, $3H^2$ sur un même acide ne produisent pas des dégagements de chaleur proportionnels à l'hydrogène fixé :

La première valeur étant faible et négative (sauf un cas);

La seconde s'élevant à +27, en moyenne;

La troisième, de +12 à 22, selon les isomères;

Enfin, la quatrième, qui ramènerait le composé benzénique à la série forménique : +9,0.

Cette progression générale est analogue à celle des hydrures de benzine : —2,1; +25,0; +27,8 et pour la quatrième hydrogénation +11,0 (ce Volume, p. 480).

La troisième valeur, pour les acides, est réduite avec certains isomères à +12, et elle ne surpasse pas +22 pour les autres.

L'intervalle total des trois premières hydrogénations (+49 à +39) est analogue à celui qui existe, depuis la benzine (+50,7) et le toluène (+45,8), jusqu'à leurs hydrures respectifs.

2° La moyenne de ces valeurs totales (rapportées à une seule molécule, H^2), soit 10^{Cal} à 12^{Cal}, est moindre que celle qui répond à la fixation de H^2 sur les acides bibasiques à générateurs normaux, soit 33^{Cal}. Cependant les valeurs particulières relatives à la deuxième fixation de H^2 sur l'acide phtalique (o), envisagée séparément, soit $+28^{Cal}$ à 30^{Cal}, se rapproche davantage des nombres relatifs aux acides monobasiques. La troisième fixation donne, au contraire, une valeur plus faible (+10 à 12).

3° Il résulte de tels rapprochements cette conséquence importante, que le travail de rupture de l'anneau cyclique, ou dislocation partielle du système, s'effectue en deux temps ou moments principaux, savoir : lors de la fixation de la première molécule d'hydrogène, H^2, avec formation d'un premier hydrure de la benzine, ou de l'acide phtalique : ce travail équivalant à 25^{Cal} ou 30^{Cal}.

4° Un nouveau travail s'accomplit, lors de la fixation d'une quatrième molécule d'hydrogène, qui ramène les hexahydrures benzéniques et les acides correspondants à la série forménique saturée. Ce travail est représenté par des chiffres presque identique pour la benzine (+11,0) et pour l'acide phtalique (+9,0). Il répond à la somme de deux effets de signe contraire, savoir : la fixation de l'hydrogène, qui dégagerait environ $+40^{Cal}$ en formant un carbure saturé (ce Volume, p. 475), ou à $+32^{Cal}$ dans l'ordre des acides

bibasiques (ce Volume, p. 637); et la dislocation définitive du système cyclique, qui absorberait -23^{Cal}.

Ces résultats sont analogues à ceux que j'ai signalés pour les carbures d'hydrogène, et ils peuvent être ramenés à une transformation isomérique proprement dite, la transformation de l'hexaméthylène cyclique en hexaméthylène normal, par exemple, absorbant $-32^{Cal},6$: l'excès de la valeur absolue, soit 31,6 au lieu de 23, répond d'ailleurs à l'excès thermique analogue qui distingue l'hydrogénation des carbures de celle des acides.

5° La transformation initiale de la benzine en dipropargyle absorberait $-69^{Cal},7$. Celle-ci représente le travail total de la dislocation. Si on le compare avec le travail partiel de la transformation depuis le premier hydrure C^6H^8, on voit que cette portion absorberait -37^{Cal}.

Dans tous les cas, il y a corrélation entre les valeurs thermiques successives des deux réactions, pour les carbures comme pour les acides.

6° Les acides phtaliques isomères fournissent des valeurs inégales, dont l'écart peut s'élever à 10^{Cal} environ. Mais il faudrait des exemples plus multipliés, pour être autorisé à tirer à cet égard des conclusions certaines.

7° L'acide mellique constitue une exception remarquable. En effet, avec l'acide mellique, $3H^2$ fixés dégagent $+23,8 \times 3$, valeur analogue à celle que l'on a observée pour la fixation de H^2 sur les acides monobasiques. Il en est ainsi, malgré la différence entre la série forménique et les séries cycliques, dérivées de la benzine.

Rappelons que de la benzine à son hexahydrure, l'intervalle thermique est $+50^{Cal},7$; du toluène à son hexahydrure : $+45,8$; entre les acides phtaliques : $+49$ à $+39$; toutes valeurs bien plus faibles que l'intervalle des deux acides melliques.

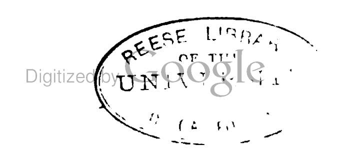
Pour les *acides alcools* et les *acides aldéhydes*, aucune mesure thermique n'a été exécutée sur les acides de constitution analogue, mais différant entre eux par H^2.

Cependant, on pourrait envisager comme telles les valeurs relatives à l'acide glyoxylique

$$C^2H^2O^3 \text{ sol.} + H^2 = C^2H^4O^3 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +29,5,$$

en négligeant la combinaison de H^2O avec cet acide, lequel n'est connu, sous sa forme actuelle, que par la formule

$$C^2H^2O^3.H^2O.$$



II. — Formation d'un acide au moyen d'un autre acide par perte ou gain d'oxygène.

Le gain d'un atome d'oxygène transforme un acide normal en acide-alcool, de même qu'un carbure d'hydrogène en alcool.

Il équivaut à la substitution d'une molécule d'hydrogène par une molécule d'eau,

$$C^2H^2(H^2)O^2 \quad \text{changé en} \quad C^2H^2(H^2O)O^2,$$

c'est-à-dire à celle de l'hydrogène, H, par l'hydroxyle, HO :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \quad \text{changé en} \quad \begin{matrix} CH^2.HO \\ | \\ CO.OH \end{matrix} .$$

Donnons les valeurs thermiques qui répondent à ce changement :

Acides monobasiques.

$C^2H^4O^2$ sol. + O	$C^2H^4O^3$ sol............	+ 40,6
$C^3H^6O^2$ liq.	$C^3H^6O^3$ liq............	+ 44,9
$C^4H^8O^2$ liq.	$C^4H^8O^3$ sol............	+ 52,4
» iso liq.	»	+ 46,0
$C^7H^6O^2$ crist.	$C^7H^6O^3$ (o.) sol........	+ 37,9
»	» (m.) sol.	+ 43,9
»	» (p.) sol........	+ 47,0
$C^7H^6O^2$, acide benzoïque + O^3.	$C^7H^6O^5$, acide gallique.	+138,2 ou 46,1 × 3
$C^8H^8O^2$, ac. toluique (o.) crist. + O.	$C^8H^8O^3$ sol............	+ 46,0
» (m.)	»	+ 47,3
» (p.)	»	+ 50,7
» acide phénylacétique.	$C^8H^8O^3$, phényloxyacétiq.	+ 37,1
$C^{14}H^{12}O^2$, acide diphénylacétique.	$C^{14}H^{12}O^3$, acide diphénylglycollique	+ 33,4

Acides bibasiques.

$C^3H^4O^4$ sol. + O = $C^3H^4O^5$, acide tartronique sol...	+ 52,1
$C^4H^6O^4$, acide succinique + O^2 = $C^4H^6O^6$, acide tartrique....................	+ 79,2 ou 39,6 × 2
$C^5H^8O^4$, acide glutarique sol. + O^3 = $C^5H^8O^7$, acide trioxyglutarique...............	+147,4 ou 49,1 × 3
$C^6H^{10}O^4$, ac. adipique + O^4 = $C^6H^{10}O^8$, ac. mucique.	+185,0 ou 46,2 × 4

1° Dans une même série, ces valeurs croissent avec le nombre d'atomes de carbone des acides : de 37^{Cal} à 52^{Cal}. La valeur moyenne est voisine de 45^{Cal}, soit dans la série forménique, soit dans la série benzénique.

2° Les valeurs thermiques paraissent croître dans cette dernière, du composé ortho au composé para.

3° Rappelons ici que la réaction similaire, qui change un carbure saturé gazeux en alcool liquide par addition d'oxygène, dégage dans les séries forménique et benzénique, les deux corps étant pris sous le même état physique : $+44^{Cal}$ à $+48^{Cal}$ (ce Volume, p. 526, 531, 533). Ce chiffre devrait être diminué de la chaleur de liquéfaction des carbures pour devenir comparable à celui qui a été observé pour les acides : ce dernier l'emporte donc. Dans une série, comme dans l'autre, les chiffres minimum ont été observés pour les premiers termes des acides, les valeurs suivantes étant plus fortes.

4° La transformation des acides à fonction simple en acides-alcools dégage plus de chaleur, toutes choses égales d'ailleurs, que la transformation d'un carbure en alcool : circonstance qui semble attribuable au rôle fonctionnel de l'acide.

Je rappellerai que l'on observe quelque chose d'analogue, si l'on compare la formation des crésols et des xylénols, composés de la famille phénolique, avec celle des alcools isomères, tels que l'alcool benzylique, les uns et les autres étant dérivés semblablement d'un carbure d'hydrogène (ce Volume, p. 540). Or, les phénols sont plus rapprochés que les alcools de la fonction acide. Tout ceci mérite une étude approfondie.

III. — Formation d'un acide par l'hydratation d'un autre acide.

La formation d'un acide au moyen d'un autre acide par hydratation, sans changement de basicité (ou inversement), correspondrait à la perte (ou au gain) des propriétés alcooliques : une molécule acide complète étant changée en molécule incomplète (ou inversement). Tel serait le changement de l'acide crotonique en acide oxybutyrique :

$$C^4H^6O^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = C^4H^8O^3 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +5,1$$

De même :

$$C^6H^6O^6 \text{ ac. aconitique} + H^2O \text{ sol.} = C^6H^8O^7 \text{ ac. citrique sol} \ldots\ldots\ldots \quad +1,7$$



On voit que cette réaction répond à un phénomène thermique peu prononcé et l'on s'explique par là la facilité avec laquelle beaucoup d'acides-alcools perdent les éléments de l'eau et se changent en anhydrides d'un caractère spécial, appelés *lactones* ou *olides*. On reviendra plus loin sur cette réaction.

IV. — Formation d'un acide au moyen d'un autre acide par perte ou gain d'acide carbonique.

C'est là une réaction regardée autrefois comme l'un des types des actions pyrogénées. Elle est d'ordinaire accompagnée par la perte d'une basicité, correspondant à l'élimination d'une molécule d'acide carbonique, CO^2. On peut regarder d'ailleurs une telle élimination comme résultant de la séparation d'une molécule formique, CH^2O^2, dont l'hydrogène, H^2, demeure fixé sur le résidu; ou bien, ce qui revient au même, de séparations symboliques équivalentes de carboxyle, ou d'hydroxyle.

Cette manière de voir rend bien compte de la perte d'une aptitude acide (basicité), produite par la réaction.

Acides bibasiques.

$C^2H^2O^4$, ac. oxalique sol. = CH^2O^2 sol. + CO^2 gaz......	+ 0,7		
$C^3H^4O^4$, ac. malonique sol. = $C^2H^4O^2$ sol. + CO^2 gaz...	+ 0,3		
$C^4H^6O^4$, ac. succinique sol. = $C^3H^6O^2$ liq. + CO^2 gaz...	−13,0 (+S) (¹)		
» isomère » ...	− 5,1 (+S)		
$C^5H^8O^4$, ac. glutarique sol. = $C^4H^8O^2$ liq. + CO^2.......	− 8,3 (+S)	par l'ac. isobut. $C^4H^8O^2$.....	−1,9 (+S)
» isomères »	− 9,1 (+S) à − 5,0 (+S)	»	−2,7 (+S) à +1,4 (+S)
$C^5H^6O^4$, ac. itaconique sol. = $C^4H^6O^2$ liq. + CO^2.......	− 1,0 (+S)		
» isomères »	+ 0,3 (+S) à + 5,6 (+S)		
$C^6H^{10}O^4$, ac. adipique sol. = $C^5H^{10}O^2$ liq. + CO^2.......	−12,9 (+S)	par les ac. isom. $C^5H^{10}O^2$....	−5,1 (+S)
» isomères »	− 5,4 (+S) à −10,8 (+S)	»	+2,4 (+S) à −3,0 (+S)
$C^6H^8O^4$, ac. tétraméth. dicarb. sol. = $C^5H^8O^2$, ac. angélique sol. + CO^2..................................	+ 7,4	par l'acide tiglique sol...	+15,8
$C^7H^{12}O^4$, ac. pimélique sol. = $C^6H^{12}O^2$, ac. caproïque liq.	− 1,7 (+S)		
» isomères » .	+ 2,3 (+S)		
$C^8H^{14}O^4$, ac. subérique sol. = $C^7H^{12}O^2$, acide éthylpropylacétique liq. + CO^2..........................	− 4,8		
$C^{10}H^{18}O^4$, ac. sébacique sol. = $C^9H^{18}O^2$ sol. + CO^2.....	+ 6,0		
$C^8H^6O^4$, ac. phtalique (o.) sol. = $C^7H^6O^2$ sol. + CO^2..	− 1,3		
» (m.) »	− 4,1		
» (p.) »	− 2,0		

(¹) S, chaleur de solidification de l'acide résultant; cette quantité devrait être ajoutée, pour rétablir la correspondance des états physiques.

Autres acides.

$C^6H^8O^6$, ac. tricarballylique sol. = $C^5H^8O^4$, ac. glutar. sol. + CO^2	- 1,1	isomères —0,3 à —1,4
$C^6H^6O^6$, ac. aconitique sol. = $C^5H^6O^4$, ac. itac. sol. + CO^2	+ 0,5	isomères —0,8 à —5,1
$C^7H^6O^8$, ac. triméthylènotétracarb. sol. = $C^5H^8O^4$, ac. itac. sol. + $2CO^2$	+ 5,5	isomères jusqu'à —1,1
$C^9H^6O^6$, ac. trimésique sol. = $C^8H^6O^4$ (o.) sol. + CO^2	— 4,0	isomères jusqu'à —1,2
$C^{10}H^6O^8$, ac. pyromellique sol. = $C^8H^6O^4$ (o.) + $2CO^2$	+ 5,6	isomères jusqu'à +8,4
$C^{12}H^6O^{12}$, ac. mellique sol. = $C^{10}H^6O^8$, ac. pyrom. sol. + $2CO^2$	+10,4	
$C^3H^2O^6$, ac. mésoxalique (1) sol. = $C^2H^2O^4$ sol. + CO^2	— 0,8	

(1) Cet acide a été ajouté ici, quoique ce ne soit pas un acide tribasique; ce qui ne le rend pas comparable aux autres du Tableau.

1° La conclusion générale qui sort de ce Tableau, c'est que la transformation d'un acide polybasique en un autre acide de basicité moindre, par perte d'acide carbonique, répond à un phénomène thermique très faible. J'excepte quelques cas, où le changement de structure réclamerait une discussion plus approfondie, pour laquelle les données actuelles ne sont pas assez multipliées.

2° Dans la plupart des circonstances où il n'y a pas de changement de structure, il se produirait même une légère absorption de chaleur. Mais cette absorption n'est qu'apparente. En effet, si nous rapportions l'acide carbonique et l'acide organique formé, tous deux à l'état solide, comme il conviendrait pour rendre tous les états comparables, il y aurait en général dégagement de chaleur dans la décomposition.

3° *A fortiori* celle-ci donnera-t-elle lieu à un dégagement de chaleur, lorsqu'elle s'effectue en présence d'un hydrate alcalin, la formation du sel monobasique et du carbonate bibasique développant, par suite de la neutralisation, notablement plus de chaleur que celle du sel initial monobasique. J'ai établi autrefois ce calcul (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. VI, p. 373; 1865), qu'il est facile de reproduire dans tous les cas où la chaleur de formation des sels solides est connue.

4° Ces conclusions méritent d'être remarquées, si on les compare avec la formation des acides au moyen de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène. En effet, la décomposition inverse, rapportée à l'état gazeux de tous les corps, est également exothermique dans le cas des carbures saturés, et elle resterait telle en général, si tous les corps réagissants affectaient le même état physique.

5° Les divers isomères donnent lieu à des écarts thermiques sensibles, mais compris entre des limites restreintes. Elles réclameraient une discussion spéciale pour chaque constitution d'acides.

§ 9. — Relations d'homologie et d'isologie entre les différents acides.

I. — Homologie. — Acides monovalents.

Les relations d'homologie ne s'appliquent en toute rigueur que pour les acides dérivés les uns des autres par une substitution forménique dans le dernier résidu carburé de la chaîne; condition dont il n'est pas toujours facile de vérifier la réalisation, à moins d'expériences synthétiques spéciales. Cependant l'observation

prouve que les substitutions latérales, c'est-à-dire opérées dans des résidus carburés intermédiaires, ne changent guère la chaleur totale de formation des carbures, des alcools, ou dans la plupart des cas; ce qui permet d'étendre davantage les comparaisons. M. Stohmann a exécuté un grand nombre de mesures sur des acides isomères, préparés synthétiquement et de constitution certaine : nous allons utiliser ses indications.

Rappelons que la formation d'un carbure homologue peut être exprimée thermiquement, soit au moyen d'une équation entre corps réels

$$[1] \quad \underset{\text{A calories}}{C^nH^{2p}} + \underset{+18,9}{CH^4} = \underset{\text{C calories}}{C^{n+1}H^{2p+2}} + H^2 : \text{dégage } C - A - 18,9;$$

soit au moyen d'une substitution symbolique,

$$[2] \quad C^nH^{2p-1}(H) \text{ engendre } C^nH^{2p-1}(CH^3) + H.$$

Le calcul de cette dernière est représenté par la différence C — A. Comme cette dernière différence est voisine de 5^{Cal} à 6^{Cal}, on voit que la chaleur mise en jeu dans l'équation réelle [1] serait négative et voisine de -13^{Cal} (*voir* ce Volume, p. 494).

Pour les acides, ainsi que nous l'avons fait pour les carbures, nous donnerons à la fois les valeurs C — A, calculées d'après l'équation [2], valeurs représentant l'accroissement de la chaleur de formation depuis les éléments; et les valeurs X, calculées d'après l'équation [1], qui représentent la réaction de substitution forménique (ou méthylée) entre corps réels. Nous donnerons ces valeurs pour les différents états de tous les corps : gazeux, liquide, solide, dissous, dans tous les cas où l'on possède les données nécessaires.

Acides monovalents, série forménique.

	C — A [2].	X [1].
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2 (gaz normal), état gazeux	+16,5	— 2,4
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2, état liquide	+15,7	— 3,2
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2, état solide	+15,7	— 3,2
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2, état dissous	+16,0	— 2,9

	C—A [2].	X [1].
Acide propionique, $C^3H^6O^2$, par l'ac. acétique, $C^2H^4O^2$, état gazeux voisin du point d'ébullition............	+ 0,4	—13,6
Acide propionique, $C^3H^6O^2$, par l'ac. acétique, $C^2H^4O^2$, état liquide....................................	+ 5,3	—13,6
Acide propionique, $C^3H^6O^2$, par l'ac. acétique, $C^2H^4O^2$, état dissous....................................	+ 5,5	—13,4
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$, par l'acide propionique, $C^3H^6O^2$, état liquide..........................	+ 6,3	—13,4
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$, par l'acide propionique, $C^3H^6O^3$, état dissous..........................	+ 6,1	—13,8
Acide valérique normal, $C^5H^{10}O^2$, par l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, état liquide..........	+ 5,9	—13,0

Ces cinq acides sont les seuls dont la constitution soit tout à fait certaine. D'après les chiffres obtenus :

1° Pour un même état, deux acides seuls peuvent être comparés sous quatre formes différentes; ce sont les acides formique et acétique. Or les différences ne varient, avec ces états, que d'une façon peu sensible, en oscillant autour d'une valeur moyenne : $+16^{Cal}$ environ avec les divers états; l'état liquide donnant $+15,7$.

2° Entre l'acide propionique et l'acide acétique, l'état gazeux ne saurait être comparé pour une constitution certaine de l'acide propionique; il donne d'ailleurs une valeur qui paraît trop faible. Mais l'état liquide et l'état dissous fournissent pour C — A des valeurs voisines entre elles, et qui sont le tiers de celles du couple précédent.

3° On observe aussi, pour C — A, des valeurs voisines, $+6^{Cal},3$ à $+5^{Cal},9$ pour les deux couples suivants.

La moyenne générale est $+5^{Cal},8$, pour les trois derniers couples : ce qui donne $+157^{Cal},7$ pour la différence des chaleurs de combustion.

Or ces deux valeurs relatives, l'une aux chaleurs de formation par les éléments, l'autre aux chaleurs de combustion, sont voisines de celles observées pour les carbures saturés et pour les alcools correspondants (ce Volume, p. 495, 548).

4° Au contraire, il y a un écart considérable pour le premier terme de la série, l'acide formique. Cet écart est d'autant plus digne d'intérêt qu'il n'existe pas entre le formène et l'éthane; ni même entre les alcools méthylique et éthylique. Mais on l'observe entre les aldéhydes méthylique et éthylique.

5° Pour les acides à poids moléculaire plus élevé, les comparai-

sons sont moins sûres, tant à cause des différences de constitution que des limites d'erreur. Ainsi, entre les acides caproïque, $C^6H^{12}O^2$, et valérique normal, $C^5H^{10}O^2$, dans l'état liquide, les chaleurs de combustion indiqueraient une différence des chaleurs de formation C — A égale à +14,9, au lieu de +5,8.

Entre l'acide nonylique, $C^9H^{18}O^2$, et l'acide valérique normal, $C^5H^{10}O^2$, on trouverait +32,7, ou +8,2 × 4.

Entre l'acide nonylique, $C^9H^{18}O^2$, et l'acide caprique, $C^{10}H^{20}O^2$, la différence des nombres observés serait même négative : —7,6, pour redevenir à peu près normale entre le dernier acide et l'acide undécylique : +5,7.

Pour l'acide laurique, les chaleurs de formation par les éléments, déduites des chaleurs de combustion trouvées par divers bons expérimentateurs, varient de 187,8 à 199,9 : l'écart est de $12^{Cal},1$. Pour l'acide myristique : de 200,3 à 224,5, l'écart étant $24^{Cal},2$. Pour l'acide palmitique : de 214 à 241, l'écart étant 27^{Cal}. Pour l'acide stéarique, de 227 à 261,6, l'écart étant $34^{Cal},6$.

Ces écarts sont attribuables en partie aux erreurs possibles sur des chaleurs de combustion, chaleurs qui s'élèvent jusqu'à 2700^{Cal}; mais aussi en partie à la difficulté d'obtenir les acides gras absolument purs.

En tous cas, l'intervalle entre l'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, solide, et l'acide formique, CH^2O^2, solide, serait égal, suivant le nombre observé, à +123,6, soit +7,3 × 17; ou bien à +157,6, soit +9,3 × 17.

Entre l'acide béhénique, $C^{22}H^{44}O^2$, terme le plus élevé pour lequel on possède des mesures, et l'acide formique solide, on a la différence +150,3; soit +7,1 × 21.

Ces nombres, tous supérieurs à +5,6, semblent indiquer qu'il y a une légère progression dans les chaleurs de formation de la série, depuis l'acide acétique jusqu'aux acides gras.

6° La formule générale $105^{Cal} + 7n$ représente approximativement la chaleur de formation des acides gras homologues, $C^nH^{2n}O^2$, solides, l'acide formique excepté.

Acides monovalents : série benzénique.

	C — A[2].	X[1].
Acide toluique (ortho), $C^8H^8O^2$ — acide benzoïque, $C^7H^6O^2$, état solide	+6,8	—12,1
Acide mésitylénique, $C^9H^{10}O^2$ — acide toluique, $C^8H^8O^2$...	+7,5	—11,4
Acide cuminique, $C^{10}H^{12}O^2$ — Ac. mésitylénique, $C^9H^{10}O^2$.	+8,6	—10,3

Les différences sont à peu près les mêmes que dans la série grasse. Cependant les constitutions des trois acides comparés ne sont pas strictement homologues.

La formule des chaleurs de formation serait ici

$$+94,2+7,6(n-7).$$

II. — Isologie. — Acides monovalents.

Entre l'acide acétique et l'acide benzoïque, comparés dans l'état solide, la différence de chaleur de formation est $-25^{Cal},5$; elle répond à la substitution du phényle au méthyle (isologie),

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Pour une substitution semblable

Entre l'éthane et le toluène gazeux, l'écart est voisin....	—28,7
Entre l'alcool éthylique et l'alcool benzylique liquides...	—29,1
Entre les deux aldéhydes liquides..........................	—31,7
Entre l'acide malonique et l'acide phtalique solides	—23,9
Entre l'acide phénylglycollique sol. et l'acide lactique liq.	—28,0 — S

L'équation réelle des substitutions donne les valeurs suivantes, qui diffèrent des précédentes par l'addition de $+30,2$: soit $+18,9-(-11,3)$, valeurs qui répondent aux chaleurs de formation des deux carbures gazeux :

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \text{ sol.} + C^6H^6 \text{ gaz.} = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} \text{ sol.} + CH^4 \text{ gaz. : dégage...} \quad +4,7$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \text{ gaz.} + C^6H^6 \text{ gaz.} = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} \text{ gaz.} + CH^4 \text{ gaz. : dégage...} \quad +1,5$$

$$\begin{matrix} CH^2.HO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \text{ liq.} + C^6H^6 \text{ gaz.} = \begin{matrix} CH^2.HO \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} \text{ liq.} + CH^4 \text{ gaz. : dégage...} \quad +1,1$$

$$\begin{matrix} CO.H \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \text{ liq.} + C^6H^6 \text{ gaz.} = \begin{matrix} CO.H \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} \text{ liq.} + CH^4 \text{ gaz. : dégage...} \quad -1,5$$

Ces valeurs sont toutes fort petites et de même ordre de grandeur; ce qui répond à l'analogie des deux séries éthylique et méthylphénylique.

III. — Homologie. — Acides bibasiques a fonction simple.

Série forménique : C — A. — État solide.

Ac. malonique, $C^3H^4O^4$	— Ac. oxalique, $C^2H^2O^4$ ...	+16,1
Ac. succinique, $C^4H^6O^4$	— Ac. malonique, $C^3H^4O^4$ ..	+16,1
Ac. glutarique, $C^5H^8O^4$	— Ac. succinique, $C^4H^6O^4$ ..	+ 1,6
Ac. méthylsuccinique (pyrotartrique, $C^5H^8O^4$	— Ac. succinique, $C^4H^6O^4$ ..	+ 1,7
Idem.	— Ac. malonique, $C^3H^4O^4$ ..	+14,4 ou 7,2×2
Ac. méthylmalonique (isosuccinique), $C^4H^6O^4$	— Ac. malonique, $C^3H^4O^4$ ..	+ 8,0
Ac. diméthylmalon., $C^5H^8O^4$	— Ac. malonique, $C^3H^4O^4$ ..	+18,5 ou 9,2×2
Ac. éthylmalonique, $C^5H^8O^4$	Idem. ..	+15,9 ou 8,0×2
Ac. adipique, $C^6H^{10}O^4$	— Ac. succinique, $C^4H^6O^4$ ..	+12,1 ou 6,0×2
Ac. diméthylsuccinique sym.	Idem. ...	+10,0 ou 5,0×2
Ac. diméthylsuccinique non sym.	Idem. ...	+11,0 ou 5,5×2
Acide éthylsuccinique	Idem. ...	+ 9,9 ou 5,0×2
Ac. méthyléthylmalonique	— Ac. éthylmalon., $C^5H^8O^4$.	+ 5,2
Ac. propylmalonique	— Ac. malonique, $C^3H^4O^4$ ..	+20,7 ou 6,9×3
Ac. isopropylmalonique	Idem. ...	+20,7 ou 6,9×3
Ac. pimélique, $C^7H^{12}O^4$	— Ac. adipique, $C^6H^{10}O^4$ ...	+ 3,7
Ac. diéthylmalonique	— Ac. éthylmalon., $C^5H^8O^4$.	+11,6 ou 5,8×2
Ac. subérique, $C^8H^{14}O^4$	— Ac. pimélique, $C^7H^{12}O^4$ ..	+ 2,3
Ac. éthylpropylmalonique	— Ac. propylmal., $C^6H^{10}O^4$.	+13,0 ou 6,5×2
Acide azélaïque, $C^9H^{16}O^4$	— Ac. subérique, $C^8H^{14}O^4$ ..	+11,5
Acide dipropylmalonique	— Ac. propylmal., $C^9H^{10}O^4$.	+20,2 ou 6,7×3
Acide sébacique, $C^{10}H^{18}O^4$	— Ac. azélaïque, $C^9H^{16}O^4$ ..	+11,2
Acide heptylmalonique	— Acide malonique, $C^3H^4O^4$.	+47,6 ou 6,8×7
Ac. cétylmaloniq., $C^{19}H^{36}O^4$	— Acide malonique $C^3H^4O^4$.	+112,3 ou 7,0×16

Série benzénique.

Acide uvitinique, $C^9H^8O^4$	— Ac. phtalique (o), $C^8H^6O^4$.	+ 6,0
Ac. benzylmalon., $C^{10}H^{10}O^4$	— Ac. phtalique (o), $C^8H^6O^4$.	+12,3 ou 6,1×2

D'après ce Tableau :

1° Les deux premiers homologues, ou réputés tels, acides oxa-

lique et malonique, donnent lieu à un écart thermique considérable, +16,1; lequel accuse une différence de constitution, qui se traduit d'ailleurs dans leurs réactions chimiques.

2° Entre l'acide glutarique, ou son isomère pyrotartrique, réputé acide méthylsuccinique, et l'acide succinique, l'anomalie est plus marquée : se traduisant par des valeurs presque nulles, et même négatives. Cependant, si l'on prend la différence par rapport à l'acide malonique, la différence devient $+7,2 \times 2$, c'est-à-dire à peu près normale.

3° Les autres acides réputés homologues, obtenus par l'oxydation des corps gras, offrent des différences variant de +11,5 à +2,3; la valeur moyenne étant $+7^{Cal}$ environ.

4° Comparons les acides formés par synthèse et à structure bien connue. Ici les dérivés maloniques offrent des écarts de 5^{Cal} à 8^{Cal}, pour la différence homologue (substitution méthylique) : en moyenne 7^{Cal} environ.

5° L'écart est double pour une substitution éthylique, triple pour une substitution propylique, etc.

6° Ces valeurs moyennes s'appliquent également aux dérivés succiniques.

En somme, les différences de structure de cette famille d'acides n'influent que faiblement sur les valeurs de substitution.

7° Les deux exemples homologues, connus dans la série benzénique, fournissent une valeur voisine +6,0; sauf réserves de structure spéciale.

IV. — Isologie. — Acides bibasiques.

L'acide malonique et l'acide phtalique (ortho) tous deux solides, diffèrent par une substitution de benzène au formène, ou de phényle au méthyle (isologie)

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array} + C^6H^6 \text{ gaz.} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C^6H^4 \\ | \\ COOH \end{array} + CH^4 \text{gaz, dégage.....} \quad +6,3$$

La différence de chaleur de formation des deux acides est $-23^{Cal},9$; la chaleur mise en jeu dans l'équation de substitution : +6,3. Ces valeurs sont voisines de celles qui ont été données plus haut pour les acides monobasiques.



Si l'on rapportait la formation de l'acide phtalique à l'acide oxalique, on aurait, pour la réaction entre corps réels :

$$C^2H^2O^4 \text{ sol.} + C^6H^6 \text{ gaz.} = C^8H^6O^4 \text{ sol.} + H^2 \text{ gaz..} \quad -3,5$$

la différence de chaleur de formation par les éléments des deux acides étant $-7,8$.

Il y aurait lieu d'examiner au même point de vue la production des acides benzylmalonique et diphénylsuccinique; mais on s'engagerait ainsi dans des discussions spéciales et incertaines, les faits relatifs à cet ordre de composés étant trop peu nombreux.

V. Homologie et Isologie. — Acides-alcools.

L'homologie des acides-alcools soulève les mêmes problèmes d'isomérie et de structure que celle des acides à fonction simple, en y ajoutant un certain nombre d'autres questions, qui tiennent à la complexité plus grande de la fonction. Je vais donner le Tableau des faits thermiques observés.

Acide lactique, $C^3H^6O^3$ liq.	--	Acide glycollique, $C^2H^4O^3$ sol	....	+7,1
Acide oxybutyrique α : $C^4H^8O^3$ liq.	—	Acide lactique, $C^3H^6O^3$ liq	...	+13,6
Acide oxytoluique (o. o.)	—	$C^7H^6O^3$ (o.)	...	+5,8
» (o. m.)	»	(m.)	...	+13,0
» (o. m.) dissym.	»	(m.)	...	+11,2
» (o. p.)	»	(p.)	...	+10,8
Acide méthyloxybenz. (para) $C^8H^8O^3$	—	$C^7H^6O^3$ (p.)	...	−6,0
Acide méthyloxybenz. ou anisique (o.)	—	$C^7H^6O^3$ (o.)	...	+1,4

Ces nombres sont du même ordre de grandeur; mais je ne sais si l'on peut parler d'homologie véritable pour des fonctions dont l'isomérie se multiplie à chaque terme et se complique des isoméries de position, spéciales à la série benzénique. En tous cas, il faudrait des faits plus nombreux pour les discuter avec fruit.

Notons seulement les données relatives à la comparaison de l'acide oxybenzoïque (o.) et de l'acide glycollique, ce qui comprend la substitution de CH^4 par C^6H^6 :

Différence des chaleurs de formation............	−28,2
Équation de substitution.......................	+2,0

Ce sont des valeurs du même ordre que pour les autres acides, et même pour les autres fonctions (p. 651).

§ 10. — Isomérie.

I. Isomérie entre les acides.

Ces relations ont été signalées pour la plupart dans les paragraphes précédents. On va les résumer :

1° Les acides isomères de même basicité et appartenant à des séries de même saturation ont des chaleurs de formation voisines. Cependant il existe des différences sensibles suivant la structure.

2° Ainsi, dans la série grasse monobasique, l'acide isobutyrique surpasse, au point de vue thermique, l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, de $+6^{Cal},4$.

L'acide isovalérique (ordinaire), $C^5H^{10}O^2$, surpasse l'acide valérique normal de $+7,8$;

L'acide tiglique, $C^5H^8O^2$, surpasse l'acide angélique de $+8,4$;

L'acide caproïque, $C^6H^{12}O^2$, surpasse l'acide isobutylacétique de $+6,8$.

Dans la série camphénique, l'acide camphique liquide surpasse de $+2,6+S$ la chaleur de formation de son isomère solide.

3° Dans la série grasse bibasique, parmi les acides dont la structure est bien établie :

L'acide succinique, $C^4H^6O^4$, surpasse l'acide iso (méthylmalonique) de $+8,2$;

L'acide glutarique, $C^5H^8O^4$, surpasse l'acide méthylsuccinique de $+3,3$;

L'acide adipique, $C^6H^{10}O^4$, surpasse l'acide méthylglutarique de $+2,2$.

Ces nombres indiqueraient une chaleur de formation plus forte dans les substitutions à chaîne latérale méthylée.

Mais l'acide diméthylmalonique, $C^5H^8O^4$, surpasserait, au contraire, l'acide glutarique de $+0,8$; tandis que l'acide diméthylsuccinique symétrique, $C^6H^{10}O^4$, serait inférieur de $-3,1$ à l'acide adipique; l'acide diméthylsuccinique dissymétrique, de $-2,1$.

L'acide éthylmalonique, $C^5H^8O^4$, est inférieur de $-1,8$ à l'acide glutarique, et de $-2,6$ à l'acide diméthylmalonique.

L'acide éthylsuccinique, $C^6H^{10}O^4$, est inférieur de $-2,2$ à l'acide adipique; mais à peu près identique à l'acide diméthylsuccinique dissymétrique.

Les deux acides propyl et isopropylmalonique ont la même chaleur de formation, etc.

Il est difficile de discuter de plus près des inégalités si petites et si variables, où concourent à la fois les différences de structure chimique; les diversités d'état physique, même sous une forme pareille, telle que la forme solide; enfin les impuretés et les erreurs d'expérience.

4° Au contraire, les acides oléique (liq.) et élaïdique (sol.) fourniraient un écart de $+18^{Cal}$, au profit du second; lequel se forme en effet par la métamorphose directe du premier. Les formules de constitution de ces deux acides sont inconnues; on sait seulement qu'ils appartiennent au groupe des acides incomplets.

5° Ce même groupe donne lieu à des isoméries plus nombreuses et imparfaitement expliquées parmi les acides bibasiques:

Tel est l'acide maléique, $C^4H^4O^4$, inférieur de $-8,6$ à l'acide fumarique: ce qui a donné lieu à bien des discussions.

Tel est l'acide itaconique, $C^6H^8O^4$, qui surpasse de $+1,3$ l'acide mésaconique, et de $+5,7$, l'acide citraconique.

Les deux acides hydroméconiques, $C^6H^8O^4$, ont la même chaleur de formation; mais ils surpassent de $+13^{Cal}$ l'acide tétraméthylènodicarbonique, acide isomère de constitution bien différente.

6° Parmi les acides-alcools de la série grasse, le seul exemple à citer est celui de l'acide mucique, $C^6H^{10}O^8$ (bibasique), qui surpasse de $+10,6$ l'acide allomucique. L'étude de ces acides fournira sans doute des résultats chimiques et thermiques inattendus.

L'acide anisique, $C^8H^8O^3$, dérivé d'un alcool méthylé $C^8H^{10}O^2$, présente une chaleur de formation par les éléments inférieure de 15^{Cal} environ aux acides créosotiques isomères, dérivés phénoliques. C'est précisément l'écart qui existe entre l'alcool benzylique et les crésols isomères (p. 540); corrélation qui paraît expliquer un écart semblable entre les acides.

7° Les isoméries dues au pouvoir rotatoire sont difficiles à apprécier par les chaleurs de combustion. Mais on peut admettre, en principe, que le corps droit et son symétrique gauche ont la même chaleur de formation.

En outre, leur combinaison dégage de la chaleur, en formant un isomère racémique (neutre par compensation); ainsi que je l'ai constaté par des mesures directes, sur les deux acides tartriques et sur les deux inosites. Ainsi:

$C^4H^6O^6$ droit $+$ $C^4H^6O^6$ gauche $=$ Ac. racémique sol..... $+4^{Cal},4$

Pour l'acide camphorique, $C^{10}H^8O^4$, les chaleurs de combustion

ont donné les chaleurs de formation par les éléments suivants :

Acide droit........................	+253,2
Acide gauche........................	+249,2
Acide neutre........................	+241,5
Acide inactif........................	+244,1

Mais on ne peut rien conclure de ces nombres, l'acide droit ayant certainement une chaleur de formation égale à celle de l'acide gauche, et l'acide neutre une chaleur de formation supérieure de quelques unités.

8° Les isoméries dans la série aromatique sont, les unes dues à la position relative, telles que celles des trois séries *o.*, *m.*, *p.*; les autres sont des isoméries de structure, d'un ordre fort différent. Parmi les premières, on peut citer celles des acides toluiques, $C^8H^8O^4$.

L'acide ortho serait inférieur de $-0^{Cal},3$ à l'acide para et de $-2,0$ à l'acide méta.

Parmi les acides phtaliques, l'acide ortho serait inférieur de $-0,7$ à l'acide para et de $-2,8$ à l'acide méta.

Parmi les acides-alcools $C^8H^8O^6$, l'acide orthocréosotique surpasse de $+0,8$ à l'acide para et est inférieur de $-0,9$ à l'acide méta.

Toutes ces différences sont insignifiantes et douteuses; de même que celles des trois xylènes, des trois crésols et des trois xylénols.

Les isoméries simples *o.*, *p.*, *m.* ne paraissent donc pas se traduire par les valeurs thermiques de formation. Elles se traduisent au contraire dans les chaleurs de neutralisation successives des acides-phénols, comme il a été dit ailleurs (ce Volume, p. 354).

9° Quant aux isoméries de structure, autres que les précédentes, elles donnent lieu à des inégalités sensibles parmi les acides dérivés de la benzine, aussi bien parmi les carbures, les alcools et les phénols.

Tandis que les acides hydrocinnamique et mésitylénique, $C^9H^{10}O^2$, ont la même chaleur de formation, au contraire, parmi les acides incomplets de la formule $C^9H^8O^2$, l'acide cinnamique est surpassé $(+2,0)$ par l'acide atropique, et plus encore $(+4,8)$ par l'acide allocinnamique.

Entre les acides naphtoïques α et β, le second surpasse le premier de $1^{Cal},2$.

Parmi les acides dihydrophtaliques, les écarts iraient jusqu'à

+9,3; parmi les acides tétrahydrophtaliques, jusqu'à +0,8 seulement : entre les acides hexahydrophtaliques *cis* et *fum.*, jusqu'à +0,9 seulement. En somme, ce sont là des différences douteuses, à cause de la grandeur des chaleurs de combustion dont elles ont été déduites.

10° Une isomérie fort importante, signalée en principe parmi les acides, est celle des acides isomères de même basicité, mais appartenant l'un à la série des molécules incomplètes, l'autre à une série cyclique. Tel serait un acide incomplet, bibasique, $C^{10}H^{16}O^4$ (—), homologue de l'acide itaconique, si on le comparait à l'acide camphorique, aussi bibasique, mais dérivé du carbure cyclique $C^{10}H^{20}$.

D'après les analogies, la chaleur de formation du premier acide doit être voisine de +235; tandis que celle du second est de +250 environ. L'écart $+15^{Cal}$ répond en effet à la différence entre les composés cycliques et les composés incomplets.

11° Une autre isomérie, réalisable également, mais pour laquelle il n'existe pas de données thermiques connues, est celle de deux acides de basicité inégale, $C^3H^4O^4$, tels qu'un acide bibasique normal, l'acide malonique :

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

et un acide incomplet, monobasique et dialcoolique, l'acide dioxyacrylique :

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COH \\ \| \\ CH^2OH. \end{array}$$

La chaleur de formation du premier acide étant +213,7, celle du second peut être évaluée vers $+190^{Cal}$. La différence, soit $+24^{Cal}$, représenterait la perte d'énergie plus grande qui a lieu lorsque la fixation de deux atomes d'oxygène engendre un acide, au lieu d'un alcool.

12° On pourrait envisager aussi l'isomérie d'un acide avec l'anhydride d'un autre acide, problème qui sera traité plus loin (p. 668).

II. Isomérie d'un acide organique normal avec un composé oxygéné de fonction différente.

Cette isomérie présente des cas très divers, tels que les suivants, dans lesquels on se bornera aux fonctions simples, pour ne pas trop compliquer la question. Ils comprennent d'ailleurs en principe tous les autres.

1° Un éther simple d'un alcool polyatomique, isomère avec un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone; par exemple le glycide, dérivé de la glycérine :

$$C^3H^8O^3 - H^2O = C^3H^6O^2,$$

isomère avec l'acide propionique.

2° Un aldéhyde dérivé d'un alcool polyatomique; par exemple l'aldol, dérivé d'un glycol butylénique :

$$C^4H^{10}O^2 - H^2 = C^4H^8O^2.$$

De même un acétone polyvalent.

3° Un alcool polyatomique incomplet, différant par perte d'hydrogène d'un alcool saturé. Le glycol allylénique, $C^3H^6O^2$, serait isomère avec l'acide propionique.

De même un alcool polyatomique cyclique.

4° Un éther composé, formé par la combinaison d'un alcool et d'un acide homologue : tel l'acide butyrique, comparé à l'éther éthylacétique, dans la série grasse; ou bien dans les séries incomplètes ou cycliques, un éther composé par la combinaison d'un alcool et d'un acide, tels que la somme des atomes de carbone et d'hydrogène soit la même que celle de l'acide isomérique : ce qui comprend en principe des cas très variés.

5° Un dérivé acétylé, formé par une substitution de C^2H^3O à H, ou, ce qui revient au même, par l'union de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, avec élimination d'eau, H^2O. De là résultent des composés spéciaux, doués de propriétés acides, mais qui, dans certains cas, présentent une constitution différente des dérivés carboxylés.

Je vais indiquer quelles relations caractérisent ces diverses isoméries, en procédant par des comparaisons réelles, lorsque la chose est possible, et en calculant les valeurs thermiques par analogie, dans les autres cas.

1. *Éther simple d'un alcool polyatomique.*

Calculons la chaleur de formation du glycide, $C^3H^6O^2$, depuis la glycérine.

Lorsqu'on enlève H^2O à un alcool bivalent, la chaleur de formation de l'éther résultant est inférieure de $+78^{Cal}$ pour le glycol; de $+82^{Cal},3$ pour la terpine. Mais ce dernier nombre est un peu trop fort, la chaleur de formation de la terpine solide comparée à son éther liquide étant accrue de sa chaleur de solidification. Soit donc $+78^{Cal}$ en moyenne; ce qui revient à admettre que l'union de l'eau liquide avec un éther simple, pour former un alcool polyvalent dégage $78 - 69 = +9^{Cal}$.

La chaleur de formation du glycide par les éléments, déduite de celle de la glycérine, serait dès lors

$$+161,7 - 78 = +83,7.$$

Or celle de l'acide propionique étant $+122,5$, on voit que le changement de l'éther RO^2 en un acide isomère, les deux composés étant liquides, dégagerait $+38^{Cal},3$. Observons que ce nombre surpasse la chaleur dégagée par le changement de l'éther glycolique, C^2H^4O, en un aldéhyde isomère ($+32,9$ gaz; $+33,2$ liquides), sans lui être cependant très supérieur. Il comprend d'ailleurs, en même temps que le changement de fonction, la transformation d'une molécule incomplète (éther simple) en une molécule saturée (acide).

2. *Aldéhyde dérivé d'un alcool polyatomique.*

Nous avons ici trois exemples dont les données thermiques sont connues.

Aldol, $C^4H^8O^2$ (aldéhyde alcool), liq. Chaleur de formation......	+106,3
Acide isobutyrique, $C^4H^8O^2$, liq. Chaleur de formation..........	+135,2
Transformation........	+ 28,9
Aldol salicylique, $C^7H^6O^2$ (aldéhyde phénol), liq. Chaleur de formation...	+ 59,5
Acide benzoïque, $C^7H^6O^2$, liq. Chaleur de formation.............	+ 91,9
Transformation.........	+ 32,4
Aldol dibenzylique, $C^{14}H^{12}O^2$ (benzoïne), sol. Chaleur de formation.	+ 61,7
Acide diphénylacétique, $C^{14}H^{12}O^2$, sol. Chaleur de formation.....	+ 81,7
Transformation.........	+ 20,0

Il y aura dans tous les cas un dégagement de chaleur considérable; lequel est voisin de 30^{Cal} pour les acides qui ne renferment pas un grand nombre d'atomes de carbone.

Dans ces trois exemples, c'est un aldéhyde alcool qui perd sa double fonction, en devenant acide monobasique.

On peut concevoir aussi un corps possédant deux fois la fonction aldéhyde qui se change en acide; mais dans ce cas l'acide représentera une molécule incomplète. Tel serait l'aldéhyde, $C^3H^4O^2$ (homologue du glyoxal), changé en acide acrylique : ce changement répondrait à $100 - 90 = +10^{Cal}$, d'après un calcul fondé sur les analogies.

En le comparant avec les 30^{Cal} signalées plus haut, on voit que le principal changement thermique répondant au changement de la fonction serait opéré ici lors de la formation de l'aldéhyde.

Ce résultat n'est pas accidentel; car il concorde avec le fait que la transformation de l'éther glycolique en aldéhyde isomère dégage une quantité de chaleur voisine de celle du changement d'un éther simple en acide isomérique, ainsi qu'il a été dit plus haut.

3. *Alcool polyatomique incomplet.*

Tel serait le glycol allylénique, $C^3H^6O^2$, comparé à l'acide propionique. La chaleur de formation de l'alcool, d'après un calcul analogue, serait +96 environ; chiffre inférieur de 26^{Cal} à celui de l'acide isomère.

Ainsi il y a toujours une grande perte d'énergie, lorsqu'on passe de la fonction alcoolique, ou éthérée, à la fonction aldéhydique, ou acide. Il faudrait, en outre, considérer ici le changement d'une molécule incomplète en molécule saturée.

4. *Éther composé, formé d'acide et d'alcool.*

Les éthers mixtes, formés par l'union d'un alcool polyvalent et d'un alcool monovalent, devraient être envisagés d'abord; mais on n'en connaît pas d'exemple qui soit calculable au point de vue thermique. Au contraire, nous possédons un grand nombre de données pour les éthers formés d'acide et d'alcool.

1° Soit un acide de la série grasse, $C^nH^{2p}O^2$. Sa chaleur de formation, sous un état physique donné, augmente en moyenne de 7^{Cal} (p. 650), chaque fois que n augmente d'une unité :

Soit pour la série $C^nH^{2n}O^2$.......... $105 + 7n$, l'acide supposé solide,
» .... $103 + 7n$, l'acide supposé liquide,



ces valeurs étant approximatives et non applicables au premier terme, l'acide formique.

Dans la série benzénique (p. 651) on a, pour les acides homologues, $C^nH^{2n-8}O^2$,

$$94,2 + 7,6(n - 7).$$

On pourrait prendre aussi le second coefficient égal à 7, sans erreur notable.

Soit encore un alcool $C^mH^{2q+2}O$. Sa chaleur de formation s'accroît à peu près de la même quantité pour la même variation homologue. Soit (p. 548)

Pour la série $C^mH^{2m+2}O$, état liquide......... $54,4 + 7,3m$

Les mêmes accroissements approximatifs s'appliquent aux diverses séries d'alcools et d'acides homologues.

Ceci étant admis, l'observation prouve, d'autre part, qu'un éther, formé par l'union d'un acide $C^nH^{2p}O^2$ avec un alcool $C^mH^{2q+2}O$, présente une chaleur de formation par les éléments très voisine de la somme de celles des deux composants (A + B), diminuée de la chaleur de l'eau (69), tous les corps étant supposés liquides. Soit pour la formation par les éléments dudit éther :

$$A + B - 69;$$

ou plus exactement, d'après la plupart des comparaisons :

$$A + B - 71.$$

A + B ainsi calculé serait constant pour le même nombre total d'atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que l'exigent les formules données ci-dessus.

Pour un éther liquide, de la formule $C^{n+m}H^{2(n+m)}O^2$, on aurait dès lors approximativement

$$103 + 54 - 71 + 7(n + m), \quad \text{soit} \quad 86 + 7(n + m).$$

D'après cette valeur numérique, si l'on remplace l'acide $C^nH^{2p}O^2$ par un acide $C^{n+r}H^{2(p+k)}O^2$, et l'alcool $C^mH^{2q+2}O$ par un alcool $C^{m-r}H^{2(q-k)+2}O$, de façon que la somme du carbone et de l'hydrogène demeure la même, on voit, je le répète, que la chaleur de formation de l'éther composé doit demeurer sensiblement constante : c'est, en effet, ce que l'expérience vérifie pour les éthers métamères.

2° Comparons maintenant la chaleur de formation d'un éther avec celle d'un acide isomérique.

Celle de l'acide $C^{n+m}H^{2(n+m)}O^{2}$ sera représentée approximativement par $103 + 7[n + m]$ (état liquide);

Et celle de l'éther isomère par $86 + 7[n + m]$.

La chaleur de formation de l'acide devra donc surpasser, en général, notablement celle des éthers isomériques; l'excès moyen étant voisin de 17^{Cal} pour l'état liquide.

Nous allons comparer ces déductions aux nombres tirés des expériences :

	Chaleur de formation par les éléments.			
	Tous corps gazeux.	Différence.	Tous corps liquides.	Différence.
Éther méthylformique	+ 87,9	19,3	+ 94,8	22,4
Acide acétique, $C^2H^4O^2$	+107,5		+117,2	
Éther éthylformique	+101,5	11,0	+109,3	13,2
Acide propionique, $C^3H^6O^2$	+112,5		+122,5	
Éther éthylacétique	+105,2		+116,1	12,7
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$	»		+128,8	
Éther méthylbutyrique	»		+123,1	11,6
Acide valérique normal, $C^5H^{10}O^2$	»		+134,7	
Éther allylacétique	»		+ 91,7	20,8 — S
Acide angélique, $C^5H^8O^2$	»		+112,5 sol.	
Éther benzoïque	»		+ 86,8	14,2 — S (1)
Acide toluique (o.), $C^8H^8O^2$	»		+101,0 sol.	
Éther propylbenzoïque	»		102,0 sol.	15,1 — S
Acide cuminique, $C^{10}H^{12}O^2$	»		117,1 sol.	
Éther méthyloxalique sol.	»		+186,0 sol.	43,8 ou 21,9 × 2
Acide succinique, $C^4H^6O^4$	»		+229,8 sol.	
Éther éthyloxalique	»		+194,6 liq.	37,0 — S ou $\left(18,5 - \frac{S}{2}\right)2$
Acide glutarique, $C^5H^8O^4$	»		+231,4 sol.	
Éther méthylsuccinique	»		+207,2	34,7 — S ou $\left(17,3 - \frac{S}{2}\right)2$
Acide adipique, $C^6H^{10}O^4$	»		+241,9 sol.	
Éther méthylfumarique	»		+179,0	20,4 ou $\left(10,2 - \frac{S}{2}\right)2$
Éther maléique	»		+172,2	
Acide $C^6H^8O^4$	»		+199,4 sol.	27,2 ou $\left(13,6 - \frac{S}{2}\right)2$
Éther méthylcarbonique	»		+151,0	16,4
Acide lactique, $C^3H^6O^3$	»		+167,4	

(1) S, chaleur de fusion de l'acide.

Dans tous les cas observés, la chaleur de formation de l'acide surpasse celle de l'éther, et l'écart moyen pour une molécule alcoolique combinée ne s'écarte pas beaucoup de la valeur calculée.

Les éthers méthylformique et méthyloxalique, c'est-à-dire les premiers termes, donnent des valeurs un peu plus fortes; anomalie qui répond à celle des chaleurs de formation des acides générateurs de ces éthers (p. 607 et 609). Au contraire, les termes les plus élevés ont une certaine tendance à fournir des valeurs faibles.

Les éthers méthyloxybenzoïques et les nombreux acides isomères ont donné lieu aussi à des mesures thermiques : mais celles-ci exigeraient une discussion spéciale, relative aux isoméries de position et à la structure des isomères, discussion trop minutieuse pour être présentée ici, et qui d'ailleurs exigerait des déterminations plus multipliées. Je me bornerai à observer que l'acide anisique (acide paraoxybenzoïque méthylé) présente une chaleur de formation de +135,2, presque identique avec celle de l'éther neutre méthylparaoxybenzoïque (+134,4).

5. *Dérivés acétylés, doués de propriétés acides.*

Tels sont l'acétylacétone et les dérivés acétylacétiques. Ces composés résultent de la substitution de H par C^2H^3O, c'est-à-dire qu'ils sont formés en vertu de l'équation suivante :

$$[I] \qquad R + C^2H^4O^2 = M + H^2O,$$

R étant un composé donné, carbure acétone, éther, etc. Observons que cette équation s'applique également à certains acides normaux, tels que les acides isobutylacétique, éthylpropylacétique, phénylacétique, etc., formés aux dépens de l'acide acétique, suivant une équation similaire à celle qui dérive les acides organiques en général de l'acide formique, c'est-à-dire du carboxyle, CO.OH. Pour plus de symétrie, on peut dériver ces acides normaux de l'acétyle, C^2H^3O, au lieu du formyle, CHO. On conçoit de même la génération de certains acides normaux par le propionyle (ou par l'acide propionique), par le butyryle (ou par l'acide butyrique); par le benzoyle (ou par l'acide benzoïque), etc. Ces divers modes de génération s'appliquent aussi bien aux acides normaux qu'aux composés acétoniques. Sans entrer autrement dans la discussion comparée de la constitution des acides normaux et

des dérivés acétoniques, appelons A la chaleur de formation par les éléments du générateur R; C celle du composé acétylé M; X la chaleur dégagée dans la réaction [1]; 117,2 et 69,0 étant d'ailleurs les chaleurs de formation respectives de l'acide acétique liquide et de l'eau liquide : nous aurons entre ces quantités la relation thermique

$$C - A = X + 48,2.$$

C — A représente la substitution de l'hydrogène H par l'acétyle C^2H^3O. Or, dans le cas des composés acétoniques, cette valeur et celle de X peuvent être déduites des chaleurs de combustion mesurées par M. Louguinine, et récemment par M. Guinchant ([1]).

Pour l'état liquide, on a :

	C — A.	X.
Acétylacétone — Acétone	+64,9	+16,7
Acétylacétate d'éthyle — Éther éthylacétique	+41,1	— 7,1
» de méthyle — Éther méthylacétique	+43,5	— 4,7
Acétylcyanacétate de méthyle — Cyanacétate de méthyle.	+44,2	— 4,0
» d'éthyle — » d'éthyle.	+50,3	+ 2,1
Acétylmalonate Me^2 — Malonate Me^2	+56,9	+ 8,1
Diacétylacétate E — Acétylacétate E	+38,8	— 9,4

Complétons cette liste, en rappelant la relation similaire, relative aux acétones neutres :

Acétone gaz — Formène	+39,9	+ 8,3
Acétophénone liq. — Benzine liq	+46,0	+ 2,2

On voit que la valeur C — A, répondant à une différence brute de C^2H^3O entre les formules, oscille entre des limites assez étendues, de 41 à 65 : ce qui soulève des problèmes nouveaux. Il y aurait donc lieu d'établir des comparaisons entre des corps plus analogues que ceux de la liste précédente.

Quant à la valeur X, qui répond à une transformation entre corps réels, elle est tantôt positive, tantôt négative.

Quoi qu'il en soit, les données ci-dessus permettent de comparer la fonction acide des dérivés acétylés, avec celle des acides organiques proprement dits.

Soit, en effet, la formation des acides organiques normaux, au

([1]) Acétylacétone, $C^5H^8O^2$, par les éléments ...... +131,2
Éther éthylacétylacétique ...... +157,2
Pour les autres corps, voir *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 356.

moyen du carboxyle (ou plutôt du formyle, CHO, qui répond à l'acétyle), formation représentée par la réaction entre corps réels

$$CH^2O^2 + \text{alcool} = \text{acide} + H^2O.$$

Pour l'évaluer, il suffit de remarquer que, d'après le Tableau de la page 628, la formation des acides acétique, propionique, butyrique liquides, par l'oxyde de carbone et les alcools, dégage en moyenne $+26^{Cal},6$; celle de l'acide formique par l'oxyde de carbone et l'eau dégageant $+6,4$. La différence $+20^{Cal},2$ répond dès lors à l'équation ci-dessus. Or ce chiffre l'emporte sur toutes les valeurs de X données plus haut.

Évaluons maintenant la formation des acides organiques normaux qui dérivent de l'acide acétique (ou de l'acétyle), en vertu d'une équation similaire

$$C^2H^4O^2 + \text{alcool} = \text{acide} + H^2O;$$

elle dégagerait, pour l'état liquide, un nombre plus faible de $12^{Cal},6$ environ : soit, par exemple, pour l'acide isobutylacétique $211,8 - 202,7 = +9,1$. Cet écart répond à l'anomalie qui existe entre l'acide formique, premier terme de la série, et l'acide acétique. Une valeur voisine de $+9^{Cal}$ s'applique également aux substitutions du propionyle, du butyryle, du benzoyle, etc., dans la formation des acides normaux.

Ceci posé, revenons à la formation des dérivés acétoniques, par des substitutions similaires. D'après les nombres précédents, la perte d'énergie résultant de la formation des dérivés acétylés, à partir de l'acide acétique, est moindre, en général, que celle qui résulte de la formation des acides organiques normaux; l'acétylacétone seul s'en rapprocherait. On comprend par là que les dérivés acétylés puissent jouer seulement le rôle d'acides faibles; mais il y aura lieu de faire entre eux des distinctions, par une étude thermique plus approfondie.

Quant à l'isomérie de ces dérivés avec les autres composés organiques, on citera seulement la suivante, relative aux composés représentés par les rapports $C^5H^8O^2$.

Éther allylacétique liq.	Formation par les	éléments	+ 91,7
{ Ac. angélique	»	»	+112,5
{ Ac. tiglique	»	»	+120,9
Acétylacétone	»	»	+131,2

L'acétylacétone représente parmi ces composés celui qui est formé avec le plus grand dégagement de chaleur; l'éther allylacétique répondant au minimum, ce qui résulte d'ailleurs des considérations développées précédemment. Les acides isomères, angélique et tiglique, sont intermédiaires. Cependant, il ne faudrait pas généraliser cette relation, qui pourrait être due à des compensations numériques accidentelles, les composés acétylés ayant le plus souvent des chaleurs de formation inférieures à celle des acides isomères.

§ 10. — Anhydrides.

Nous distinguerons les anhydrides des acides à fonction simple et les anhydrides des acides à fonction complexe :

1° Parmi les premiers, soient d'abord les acides monobasiques. Ils présentent deux ordres d'anhydrides, les uns dérivés d'une seule molécule, par perte de H^2O, et renfermant le même nombre d'atomes de carbone : cas rare jusqu'ici et qui n'offre guère que deux exemples.

2° Les autres dérivent de deux molécules d'acide, associées par perte de H^2O : anhydride acétique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3 & & & & CH^3 \\ | & & & & | \\ CO & - & O & - & CO \end{matrix} + H^2O.$$

3° Les acides bibasiques fournissent des anhydrides réguliers, par perte de H^2O, avec conservation du nombre d'atomes de carbone :

$$C^4H^6O^4 - H^2O = C^4H^4O^3,$$

$$\begin{matrix} CH^2 - COOH \\ | \\ CH^2 - COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix}\!\!>O + H^2O.$$

Ils fournissent aussi des anhydrides dérivés de deux molécules d'acide, avec perte d'une molécule d'eau et assimilables à l'acide pyrosulfurique : $2SO^4H^2 - H^2O$.

4° Les acides tribasiques devraient former en principe les deux derniers ordres d'anhydrides. Tels sont l'acide métaphosphorique, dérivé d'une molécule, $PH^3O^4 - H^2O$, et l'acide pyrophosphorique, dérivé de deux molécules : $2PH^3O^4 - H^2O$. Mais il n'existe aucun exemple connu de ce genre en Chimie organique, et les mesures

thermiques relatives à l'acide phosphorique lui-même n'ont pas été faites.

5° Les acides-alcools monobasiques peuvent fournir en principe des anhydrides dérivés de 2 molécules, analogues à l'anhydride acétique. Mais cette fonction se complique, dans les cas observés, de l'éthérification interne d'une molécule de l'acide aux dépens de l'autre. Aucun exemple, pour lequel on possède des mesures thermiques, n'est connu.

6° Ces mêmes acides-alcools fournissent une classe spéciale d'anhydrides, par perte de H^2O aux dépens d'une seule molécule d'acide.

La formation des derniers corps est assimilable à celle de l'éthylène au moyen de l'alcool. On a désigné certains de ces anhydrides sous les noms de *lactones*, d'*olides*, etc. Je n'entrerai pas ici dans les discussions théoriques auxquelles ils ont donné lieu, me bornant à réunir les quelques observations thermiques dont ils ont été l'objet.

I. — Anhydrides d'acides monobasiques simples renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Oxyde de carbone, CO, gaz + H^2O = CH^2O^2 : +6,5 tous gaz; +6,4 eau et ac. liquide; +7,5 eau et ac. solide.

Camphre, $C^{10}H^{16}O$, sol. + H^2O sol. = $C^{10}H^{18}O$, ac. campholique sol. .... +4,1

Dans une semblable réaction, il y a réduction de deux molécules en une seule.

Ces anhydrides sont formés avec absorption de chaleur. Observons cependant que la chaleur dégagée dans la transformation de l'oxyde de carbone en acide formique doit être voisine de la chaleur dégagée par la solidification de ce gaz.

II. — Anhydrides dérivés de deux molécules d'acides monobasiques.

		Tous gaz.	Tous liquides.
Acide acétique : $C^4H^6O^3$ + H^2O = $2C^2H^4O^2$	vers 140°	+15,8	
	vers 250° (gaz normal)	+ 5,6 env.	+13,1
Ac. propioniq. : $C^6H^{10}O^3$ + H^2O = $2C^3H^6O^2$	»		+12,3

Ces deux exemples fournissent, pour les états gazeux et liquide,

des valeurs voisines entre elles et du même ordre de grandeur que la transformation des anhydrides azotique et iodique en acides normaux :

	Tous gaz.	Tous liquides.	Tous solides.
$Az^2O^5 + H^2O = 2AzO^3H$...	+10,6	+10,6	+2,0
$I^2O^5 + H^2O = 2IO^3H$.....	»	»	+2,2

Il y a ici conservation du nombre de molécules.

Dans le cas actuel, les anhydrides sont formés avec absorption de chaleur; mais cette absorption est faible pour l'état solide, dans les deux cas connus.

III. — Anhydrides normaux des acides bibasiques simples.

		Tous solides.	Eau liquide.
Ac. succinique :	$C^4H^4O^3 + H^2O = C^4H^6O^4$.....	+ 8,3	+ 9,7
Ac. maléique :	$C^4H^2O^3 + H^2O = C^4H^4O^4$.. ..	+ 8,3	+ 9,7
Ac. glutarique :	$C^5H^6O^3 + H^2O = C^5H^8O^4$.....	+10,1	+12,1
Ac. phtalique :	$C^8H^4O^3 + H^2O = C^8H^6O^4$.....	+10,0	+11,4

L'anhydride camphorique, $C^{10}H^{14}O^3$, dégagerait +19,0, en s'hydratant; mais ce nombre a été calculé par la différence de deux chaleurs de combustion, ce qui en diminue beaucoup la précision.

En calculant de même pour l'acide naphtalique

$$C^{12}H^6O^3 + H^2O = C^{12}H^8O^4$$

tous corps solides : +11,0; eau liquide : +12,4.

En somme, l'hydratation normale d'un acide organique bibasique simple dégage de 10^{Cal} à 12^{Cal}, l'eau étant supposée liquide. Tous corps solides, ce qui est plus exact, on a : $+8^{Cal}$ à $+10^{Cal}$. Ici deux molécules se réunissent en une seule, ce qui est le type de la combinaison chimique.

La chaleur d'hydratation étant rapportée à une molécule d'anhydride d'un acide organique monobasique, l'acide et l'anhydride pris sous le même état, il se dégage en moyenne $+12^{Cal},7$; soit un tiers plus de chaleur que pour un anhydride bibasique (+9,2), renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Cette différence représente l'effet thermique attribuable à la réduction de deux molécules en une seule, pour des constitutions chimiques comparables.

IV. — Anhydrides des acides-alcools et analogues.

Ces anhydrides peuvent appartenir à plusieurs types différents, selon que l'eau éliminée répond à la perte de la fonction alcoolique (alcool changé en éthylène); ou à la perte de la fonction acide; ou à des phénomènes mixtes d'éthérification; ou bien encore à des phénomènes de condensation polymérique.

1° Dans le premier cas, on obtiendra un acide à fonction simple, de même basicité que l'acide-alcool. Ce cas a déjà été examiné. On a vu que l'acide oxybutyrique, $C^4H^8O^3$, changé en acide crotonique, $C^4H^6O^2$, absorberait, tous corps solides : —5,1.

Il en est de même pour l'acide aconitique, $C^6H^6O^6$, dérivé de l'acide citrique, $C^6H^8O^7$, par déshydratation. D'après les chaleurs de combustion, ce changement (eau solide) absorberait $-1^{Cal},7$; eau liquide : —3,1.

De même, d'après les chaleurs de combustion :

	Tous solides.	Eau liquide.
Ac. orthoxyméthylbenzoïque $C^8H^6O^2 + H^2O$ $= C^8H^8O^3$	+4,0	+5,4
Ac. diphénylglycolliq. (benzil.) $C^{14}H^{10}O^2 + H^2O$ $= C^{14}H^{10}O^3$	+5,1	+6,4

Tous ces effets sont minimes. Ainsi la déshydratation sans changement de fonction ne donne lieu qu'à un travail peu considérable.

2° La perte de la fonction acide peut résulter d'une déshydratation empruntant l'eau au groupe caractéristique de cette fonction; comme dans le cas de l'oxyde de carbone, engendré aux dépens de l'acide formique (—6,5 état gazeux), ou du camphre régénéré de l'acide campholique (—4,1 état solide). On ne connaît pas de valeurs thermiques applicables à cette réaction pour les acides-alcools.

3° La fonction acide peut encore disparaître, par suite d'une sorte d'éthérification interne, accomplie entre la fonction acide et la fonction alcoolique et qui les sature toutes les deux. Dans ce cas, les éléments de l'eau éliminée seraient empruntés, pour une part, au carboxyle (fonction acide) et, pour une autre part, à l'hydroxyle (fonction alcoolique). On ne peut citer aucun exemple thermique connu. D'après les analogies, une semblable éthérification doit répondre à un dégagement de chaleur presque nul, sinon à une absorption.

4° On peut concevoir *a priori* des cas différents et des compositions moléculaires dans lesquelles les changements de fonction acide, alcoolique, phénolique, aldéhydique interviendraient avec leurs valeurs thermiques propres : ce qui montre combien est complexe la question de la constitution des lactones et olides, soulevée depuis quelques années, et comment sa discussion pourra être abordée avec fruit par la Thermochimie. Mais elle exigera des déterminations nombreuses.

En outre, ces mesures devront être exécutées par voie humide, et par des transformations aussi directes que possible, afin d'éviter les erreurs dues à la grandeur des chaleurs de combustion; du moins pour les corps à poids moléculaire élevé.

5° Dans plusieurs des réactions qui viennent d'être énumérées, une molécule complète et saturée se change par déshydratation en une molécule incomplète : de là de nouvelles complications, ces dernières molécules étant susceptibles de polymérisation. Tel est le cas des exemples que voici, relatifs au glycollide, à l'acide lévulique et à l'acide humique :

	Tous solides.	Eau liquide.
Acide glycollique : $C^2H^2O^2 + H^2O = C^2H^4O^3$.....	$-0,2$	$+1,1$

La déshydratation répond ici à un travail très faible, et qui n'est nullement comparable à celui de la déshydratation des alcools ou des acides à fonction simple.

Mais on peut se demander si le glycollide, corps incomplet en principe, ne passe pas aussitôt à l'état de molécule condensée $(C^2H^2O^2)^n$. L'hydratation de cette dernière représenterait deux ordres de travaux de signe contraire, savoir : une dépolymérisation, absorbant de la chaleur, et une hydratation qui en dégagerait.

Citons encore l'acide lévulique

$$C^5H^6O^2 \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} = C^5H^8O^3 \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +19^{Cal},9$$

Voici un dernier fait du même ordre :

L'hydratation de l'acide humique, d'après des mesures faites par voie humide,

$$C^{18}H^{14}O^6 \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = C^{18}H^{16}O^7, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +13^{Cal},3$$

Il s'agit ici d'un acide à fonction complexe et mal connue.

§ 11. — Substitutions chlorées et analogues.

I. — *Substitutions chlorées.*

$C^2H^4O^2$ sol. + Cl^2 = $C^2H^3Cl\,O^2$ sol. + HCl gaz.... +27,9
$C^2H^4O^2$ sol. + $3Cl^2$ = $C^2H\,Cl^3O^2$ sol. + 3HCl gaz.... +91,0 ou +30,3×3

Ces deux nombres sont à peu près proportionnels entre eux et voisins des valeurs suivantes observées avec CH^4 : 32,1; 28,2×2; 31,2×3; 34,2×4 (ce Volume, p. 520).

La substitution simple de Cl à H dans l'acide acétique (en retranchant 22^{Cal} pour HCl) dégagerait $+5^{Cal},9$ et +8,3×3; valeurs similaires à celles obtenues par la même substitution dans CH^4, lesquelles varient de +6,2 à +12,2 (ce Volume, p. 520). Dans l'aldéhyde, $C^2H^4O^2$, on a de même des valeurs de substitution simple comprises de +6,3 à +9,0 (ce Volume, p. 597).

Il y aurait quelque intérêt à poursuivre ces observations sur les acides benzoïques chlorés et analogues. En effet, la substitution simple du chlore à l'hydrogène dégage des quantités de chaleur beaucoup plus fortes dans la série benzénique : soit +26,0×2 pour la benzine bichlorée; +28,5 pour l'aldéhyde benzylique chlorée (ce Volume, p. 597), etc.

II. — *Substitution nitrée.*

Un seul corps a été l'objet de mesures, l'acide benzoïque :
Par voie directe, j'ai trouvé :

$C^7H^6O^2$ sol. + AzO^3H^2 sol. = $C^7H^5(AzO^2)O^2$ sol. + H^2O sol...... $+37^{Cal},2$

D'après les chaleurs de combustion mesurées récemment par MM. Matignon et Deligny (*Comptes rendus*, t. CXXI, p. 423), on aurait pour les trois acides benzoïques nitrés isomères,

(o)..... +37,7 (m)..... +41,1 (p)..... +39,2

écarts qui ne surpassent pas ceux des erreurs d'expérience.

Ce sont sensiblement les mêmes chiffres que pour la nitrobenzine, les phénols mononitrés, la nitronaphtaline, etc.

CHAPITRE V.

COMPOSÉS ORGANIQUES AZOTÉS.

§ 1. — Notions générales.

1. Parmi les combinaisons binaires de l'azote, il en est six qui peuvent fournir des dérivés par substitution, trois douées d'un caractère alcalin, trois douées d'un caractère acide. Ce sont :

Parmi les composés hydrogénés :

1° L'ammoniaque AzH^3;

2° L'hydroxylamine : $AzH.H^2O$ ou $AzH^2(HO)$, composé complexe, hydrate dérivé de AzH (—);

3° L'hydrazine : $(AzH^2)^2$, c'est-à-dire $H^2Az - AzH^2$.

Ces trois alcalis se rattachent au type trivalent Az'''; mais ils sont susceptibles de fixer deux nouveaux atomes, ou radicaux, par voie d'addition, de façon à constituer des sels, dérivés du type pentavalent Az^{V} :

$$AzH^3.HCl; \quad AzH^2(HO).HCl; \quad HCl.H^2Az - AzH^2.HCl.$$

Parmi les composés oxygénés :

1° L'acide azotique, AzO^3H ou $AzO^2.HO$, qui peut être dérivé de l'azote pentavalent.

2° L'acide azoteux, AzO^2H ou $AzO.HO$, dérivé de l'azote trivalent, et susceptible de gagner un atome bivalent, O, par addition.

3° Enfin, l'acide hypoazoteux

$$Az^2O^2H^2 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} Az.OH \\ \| \\ Az.OH. \end{array}$$

Ces composés peuvent fournir des dérivés par substitution, chaque atome d'hydrogène étant remplacé par un radical simple ou composé de même valence.

Un radical bivalent, ou trivalent, peut d'ailleurs être substitué à

H^2 ou H^3, dans 2 ou 3 molécules du composé azoté, qu'il relie en une même molécule.

Pour bien comprendre le caractère et l'étendue des problèmes thermochimiques soulevés par la formation des composés organiques azotés, il est nécessaire de résumer d'abord très brièvement les règles de cette formation.

Commençons par les dérivés ammoniacaux, les mieux étudiés au point de vue thermique.

2. Soient d'abord les *dérivés des acides organiques*. Ce sont les *amides*.

I. Amides dérivés des acides monobasiques.

1° *Amides simples:* AzH^3 engendre $AzH^2(C^2H^3O)$, acétamide.

Cet amide est un composé neutre, dérivé directement d'un sel ammoniacal neutre, privé d'une molécule d'eau.

En effet, un acide, tel que l'acide acétique, $C^2H^3O.HO$, engendre d'abord un sel : $AzH^3 + C^2H^3O.HO$, autrement écrit :

$$C^2H^3O.AzH^4O.$$

Puis ce sel, en perdant l'eau, engendre un amide

$$AzH^2.C^2H^3O + H^2O,$$

c'est-à-dire

$$Az \begin{cases} H \\ H \\ C^2H^3O. \end{cases}$$

L'acétamide fonctionne en général comme un composé complet, quand on le rapporte à l'azote trivalent.

Le groupement AzH^2 a reçu spécialement le nom d'*amide* ou *amidogène*. Sa composition répond aux éléments de l'hydrazine; mais il ne lui est pas identique, pas plus que l'hydroxyle n'est identique avec l'eau oxygénée.

La substitution d'un radical acide, identique ou différent, à un second et à un troisième atome d'hydrogène de l'ammoniaque, engendre des amides doubles et triples, en vertu des mêmes règles.

2° *Nitriles.* — Les amides peuvent perdre une nouvelle molécule d'eau, en formant les *nitriles*

$$AzH^2.C^2H^3O - H^2O = Az.C^2H^3,$$

c'est-à-dire

$$Az''' - C^2H^3.$$

Un nitrile de ce genre est un composé incomplet, $C^2H^3Az(-)$, susceptible de fixer une molécule d'un corps simple ou composé : soit H^2O, pour régénérer un amide; soit H^2, Cl^2, HCl, etc.

3° *Amidines.* — En particulier, il fixe AzH^3, ce qui fournit un alcali spécial, $C^2H^3Az(AzH^3)$; c'est-à-dire dans la notation atomique

$$C^2H^3AzH.AzH^2, \quad \text{ou plutôt} \quad \begin{array}{l} C\begin{cases} AzH \\ AzH^2 \end{cases} \\ | \\ CH^3 \end{array}.$$

C'est ce que l'on appelle une *amidine*. En définitive, il s'agit d'un dérivé biammoniacal, formé par élimination des éléments de l'eau, aux dépens d'un acide :

$$C^2H^4O^2 + 2AzH^3 - 2H^2O.$$

La première molécule d'ammoniaque amène la neutralisation de l'acide; la seconde, l'alcalinité. Ces corps sont très importants; mais leur étude thermique et celle de leurs nombreux dérivés reste à faire.

II. Nous avons parlé d'abord des acides monobasiques, pour plus de simplicité. Soient les acides bibasiques : ils peuvent être regardés comme formés par 2 molécules monobasiques soudées.

1° Quand les deux molécules génératrices sont pareillement saturées par l'ammoniaque, elles forment d'une part des amides, dérivés de leurs sels neutres, biammoniacaux, par perte de $2H^2O$; et, d'autre part,

2° Des nitriles, dérivés des mêmes sels par perte de $4H^2O$.

Amide oxalique.

$$C^2H^2O^4.2AzH^3 - 2H^2O = C^2H^4Az^2O^2 : \begin{array}{l} AzH^2.CO \\ AzH^2.CO \end{array}\Big\rangle$$

Nitrile oxalique.

$$C^2H^2O^4.2AzH^3 - 4H^2O = C^2Az^2 : \begin{array}{l} Az'''C \\ Az'''C \end{array}\Big\rangle$$

3° Les acides bibasiques peuvent aussi engendrer des types dérivés du sel acide, type assimilable à un sel neutre monobasique

ajouté avec une seconde molécule d'acide monobasique. De là résulte un *acide amidé*, par perte de H^2O :

Acide oxamique.

$$C^2H^2O^4.AzH^3 - H^2O = C^2H^3AzO^3, \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} AzH^2 - CO \\ OH - CO \end{matrix}\!\!\!\!\rangle$$

4° Et un imide, par perte de $2H^2O$.

Tel serait

$$AzH\langle\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\rangle,$$

corps inconnu jusqu'ici.

Mais tel est effectivement l'imide succinique :

$$C^4H^6O^4.AzH^3 - 2H^2O = C^4H^5AzO^2 \ldots AzH\langle\!\begin{matrix} CO.CH^2 \\ CO.CH^2 \end{matrix}\!\rangle.$$

Les acides tribasiques et ceux d'une basicité plus élevée engendrent des dérivés ammoniacaux, en vertu de règles analogues et faciles à retracer.

3. *Amines. Dérivés des alcools.* — Au lieu de combiner l'ammoniaque avec un acide, unissons-la avec un alcool; nous aurons un alcali ou *amine*, douée de propriétés analogues à l'ammoniaque.

AzH^3 engendre ainsi la méthylamine, $AzH^2.CH^3$, *alcali primaire :*

$$AzH^3 + CH^4O = CH^5Az + H^2O.$$

La même substitution, répétée sur deux et trois atomes d'hydrogène, à l'aide d'un deuxième et d'un troisième radical alcoolique, identique ou différent du premier, engendre les *alcalis secondaires* et *tertiaires :* $AzH.RR'$; $AzRR'R''$.

Une quatrième substitution peut même avoir lieu, celle-ci aux dépens de l'oxyde d'ammonium, c'est-à-dire mettant en jeu l'azote pentavalent, en formant une base comparable à la potasse, KHO.

$$\begin{matrix} AzH^4Cl & AzR.R'.R''R'''Cl \\ AzH^4(HO) & AzRR'R''R'''(HO). \end{matrix}$$

Les alcools bivalents engendrent deux ordres d'alcalis : les uns bivalents, dérivés de 2 molécules d'ammoniaque; les autres monovalents, dérivés d'une seule molécule et retenant en même temps une fonction alcoolique, etc.

4. *Dérivés des aldéhydes.* — L'union de l'ammoniaque et des aldéhydes, avec élimination d'eau, engendre à la fois des amides spéciaux et des alcalis isomériques avec ces amides. Ces alcalis sont fort intéressants, mais encore peu étudiés au point de vue thermique. Ils paraissent comprendre la série pyridique et quelques autres.

5. *Alcalamides.* — Tous les alcalis, dérivés des alcools, des aldéhydes ou des nitriles, produisent des sels, comparables aux sels ammoniacaux; et ces sels, en perdant les éléments de l'eau, engendrent à leur tour des *alcalamides*, ou amides doubles, dérivés à la fois d'un radical alcoolique (ou analogue) et d'un radical acide.

6. *Dérivés des acides-alcools.* — Les fonctions mixtes fournissent des dérivés intéressants. En effet, les acides-alcools, en s'unissant à l'ammoniaque, avec élimination d'eau (substitution), engendrent deux ordres de dérivés, savoir :

Des amides, si la substitution porte sur la fonction acide;

Des alcalis, si elle a lieu sur la fonction alcoolique.

Les amides de cet ordre conservent simultanément la fonction alcoolique, et les alcalis la fonction acide; laquelle se trouve dès lors cumulée avec la fonction alcaline, dans un même composé.

Ici encore, il faut tenir compte des valences multiples de la fonction acide et de la fonction alcoolique, si l'on veut tracer le Tableau complet des dérivés.

Telle est la théorie des dérivés ammoniacaux simples, et chacune des formations qui viennent d'être signalées soulève des problèmes thermochimiques correspondants. Nous indiquerons tout à l'heure les faits connus à cet égard.

7. *Dérivés de l'hydroxylamine et de l'hydrazine.* — Ils sont formés en principe par des règles analogues, mais avec des complications introduites par la présence de l'oxygène (ou de l'hydroxyle) dans l'hydroxylamine, et par la substitution de AzH^2 à H dans l'hydrazine.

De là résultent, avec les aldéhydes spécialement, des groupes spéciaux de dérivés, d'une grande importance en Chimie organique. Quel qu'en soit l'intérêt, nous n'aborderons pas ici cette étude dans son ensemble, parce qu'elle n'est même pas ébauchée au point de vue des mesures thermochimiques; si ce n'est en ce qui touche la chaleur de formation de la phénylhydrazine et de ses sels.

8. *Dérivés des composés oxygénés de l'azote.* — Les seuls dérivés organiques des oxydes de l'azote qui aient été l'objet de mesures thermiques sont les dérivés azotiques : éthers et composés nitrés. Nous avons résumé ces mesures et les conséquences qui en résultent, en parlant des carbures d'hydrogène (p. 526), des alcools (p. 567), des phénols (p. 555), du camphre (p. 599) et des acides (p. 673) : nous ne croyons pas utile d'y revenir.

Cependant, il est indispensable de signaler ici les relations thermiques qui président à la transformation des composés organiques oxygénés de l'azote en composés hydrogénés, et celle des composés hydrogénés les uns dans les autres. Il s'agit des quantités de chaleur dégagées par la fixation de l'hydrogène, ou de l'oxygène, sur les composés azotés; cette fixation pouvant avoir lieu d'ailleurs sur le groupement carboné, ou sur le groupement azoté, envisagés indépendamment l'un de l'autre, ou sur les deux simultanément.

Ici encore le nombre des mesures thermiques réalisées est peu considérable. On croit utile de les réunir et de les discuter, afin de fournir un premier aperçu des problèmes de Mécanique chimique qui s'y rapportent.

9. *Composés diazoïques.* — Cette étude conduit à envisager les réductions et les oxydations incomplètes, dans lesquelles concourent deux atomes d'azote jouant un rôle différent : suivant que l'un dérive de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, de l'hydrazine, de l'acide azotique, de l'acide azoteux, ou bien de l'acide hypoazoteux; l'autre atome d'azote dérivant d'un autre de ces générateurs fondamentaux.

Telle est la théorie des composés diazoïques, théorie qui a pris une très grande importance en Chimie organique, par suite de la fabrication des matières colorantes. On la formule en général, en envisageant les valences multiples de l'azote et du carbone, et les liaisons diverses qui peuvent en résulter : ce qui revient au fond aux notions qui viennent d'être signalées, notions fondées sur les équations génératrices, lesquelles sont plus faciles à traduire en Thermochimie par des relations entre corps réellement existants.

Malheureusement, en cette matière, les données thermiques, qui seraient nécessaires pour préciser les prévisions et le caractère de réactions jusqu'ici purement empiriques, font à peu près complètement défaut. On se bornera donc à signaler la nature et l'étendue de cet ordre de problèmes.

On voit que dans le présent Chapitre, une seule partie sera traitée dans toute son étendue, celle qui concerne les dérivés ammoniacaux. Il n'en a pas moins paru nécessaire de tracer le cadre des composés organiques azotés avec son plein développement, afin d'appeler l'attention des chimistes sur le caractère et l'importance des problèmes thermochimiques soulevés par cet ordre de réactions.

§ 2. — Formation thermique des amides simples.

Je calculerai la formation thermique des amides depuis le sel ammoniacal :

[1] Sel $AzH^3 =$ Amide + H^2O : tous corps solides.

Pour les applications physiologiques, telles que la chaleur animale, où les amides jouent un grand rôle, il y aurait lieu d'envisager l'amide et son sel ammoniacal comme dissous; ce qui se fera aisément, si l'on connaît leurs chaleurs de dissolution.

A défaut du nombre défini par l'équation [1], qui exige l'étude du sel ammoniacal, on peut établir la valeur thermique qui répond à l'équation suivante :

[2] Acide + $AzH^3 =$ Amide + H^2O.

En d'autres termes, A étant la chaleur de formation par les éléments de l'acide, D celle de l'ammoniaque, C celle de l'amide, B celle de l'eau, enfin K celle du sel ammoniacal, toujours par les éléments, on aura d'abord, pour la chaleur X mise en jeu dans l'équation [1],

$$X = C - K + B.$$

D'ailleurs

$$K = A + D + M,$$

M étant la chaleur dégagée par l'union de l'acide (solide) et du gaz ammoniac. Pour simplifier, on peut se borner à calculer $C - K$.

D'autre part, l'équation [2] n'exige pas la connaissance de M; car elle revient à remplacer le sel ammoniacal par ses composants, c'est-à-dire à en retrancher la chaleur de formation : ce qui est d'ailleurs bien moins satisfaisant pour les applications physiologiques. Dans ce cas, si l'on veut rendre les états physiques comparables, on doit envisager d'une part l'acide et l'amide comme solides et d'autre part l'ammoniaque et l'eau, soit comme gazeuses, soit comme liquides toutes deux.

Le premier état répond à la quantité de chaleur suivante, dégagée dans l'équation [2] :

$$Y = C - A + 45,9;$$

45,9 est la différence des chaleurs de formation par les éléments de l'eau gazeuse et du gaz ammoniac : 58,1 — 12,2.

Le second état répond à

$$Y_1 = C - A + 52,4;$$

52,4 étant la différence des valeurs analogues relatives à l'état liquide de l'eau et de l'ammoniaque : 69 — 16,6.

Dans le Tableau ci-dessous, la première colonne représente la chaleur X de l'équation réelle [1]. Dans la seconde colonne, on se contentera de donner la valeur C — A, valeur dont il est facile de déduire Y et Y_1, et qui permet la plupart des comparaisons :

1. *Amides et acides monovalents. — Chaleur de formation depuis le sel ammoniacal.*

	[1].	[2] C — A.
Amide formique	—4,2 — S(1)	—38,6 (2)
Amide acétique..........	—1,4	—41,3
Amide propionique.......	»	—34,1 — S_1 (3)
Amide butyrique.........	»	—37,2 — S_1
Amide iso...............	»	—43,5 — S_1
Amide valérique (iso)....	+2,4	—42,1 — S_1
Amide laurique..........	»	—43,4
Amide myristique........	»	—40,2
Amide palmitique........	»	—39,6
Amide benzoïque	—4,0	—44,9

Donnons encore le Tableau suivant, calculé d'après l'équation [2] et utile pour les comparaisons ultérieures relatives à la formation des amines :

(1) S, chaleur de solidification de l'amide.

(2) Acide et amide liquides.

(3) S_1, chaleur de solidification de l'acide.

2. *Chaleur de formation des amides des acides monovalents, depuis l'acide solide et le gaz ammoniac libres.*

	Y Eau gazeuse.	H^2O solide.
Amide formique	$+4,9+S$ (¹)	$+17,2+S$
Amide acétique.........	$+4,6$	$+16,9$
Amide propionique......	$+12,2-S_1$ (²)	$+24,5-S_1$
Amide butyrique........	$+9,7-S_1$	$+21,0-S_1$
Amide valérique (iso)...	$+3,9-S_1$	$+16,1-S_1$
Amide benzoïque	$+1,0$	$+13,3$

D'après ces nombres :

1° La transformation d'un sel ammoniacal solide, en amide et eau solides, répond à un phénomène thermique faible et qui paraît être en général une absorption de chaleur; sauf un cas, compris d'ailleurs dans la limite des erreurs.

A ce point de vue, elle est assimilable à la formation des éthers mixtes (p. 556) ou composés (p. 570).

Réciproquement, il y a dégagement de chaleur dans la régénération d'un sel ammoniacal, au moyen de l'amide correspondant et de l'eau.

2° Entre la chaleur de formation d'un acide et celle de son amide, il existe une différence à peu près constante; laquelle est comprise entre -39^{Cal} et -45^{Cal}, pour un même état physique. Tel est l'effet de la substitution de l'amide monovalent, AzH^2, à l'hydroxyle, HO, dans les acides.

3° Envisageons, au lieu de cette substitution symbolique, l'équation réelle [2], c'est-à-dire la transformation du système initial : Acide + AzH^3,

Dans le système final : Amide + H^2O :

Les corps étant pris sous des états physiques comparables, tels que les exprime l'équation en Y, on voit que cette transformation répond à un effet thermique compris entre $+5^{Cal}$ et $+12,2-S_1$.

4° Observons que la différence entre la chaleur de formation d'un acide et celle de son amide est à peu près la même que la différence des chaleurs de formation de l'eau gazeuse et du gaz ammoniac par les éléments : $12,2-58,1=-45,9$. Cela signifie

---

(¹) S, chaleur de solidification de l'amide.

(²) S_1, chaleur de solidification de l'acide.

que la substitution de l'oxygène par l'amide dans une molécule d'eau gazeuse produit à peu près le même effet thermique (ou plus exactement un effet thermique un peu plus fort en valeur absolue) que la même substitution opérée dans une molécule d'acide organique. On parle ici du déplacement de l'eau gazeuse par l'ammoniaque gazeuse.

5° Si la différence entre la chaleur de formation d'un acide et celle de son amide était tout à fait constante, il en résulterait que la différence entre les chaleurs de formation des amides homologues serait la même que la différence homologue entre les acides eux-mêmes.

En réalité, la marche des deux séries n'est pas tout à fait identique, attendu que la différence C — A varie de 38,6 à 43,4 et même à 44,9. L'amide formique présente ici, comme l'acide formique, une valeur trop faible; même en tenant compte de son état liquide.

6° L'écart homologue des chaleurs de formation des amides, répondant à un même accroissement, CH^2, varie sensiblement; tout en oscillant autour d'une valeur moyenne, telle que :

$64,4 + 7n$ pour un amide $C^nH^{2n+1}AzO$, dérivé d'un acide $C^nH^{2n}O^2$.

7° Les deux amides butyrique et isobutyrique, corps isomères, ont des chaleurs de formation égales; tandis que les acides eux-mêmes diffèrent de $6^{Cal},4$, etc.

Ce sont toujours là les petites variations, attribuables aux diversités de structure et d'état physique, lesquelles ont été déjà signalées à diverses reprises.

8° Entre les amides acétique et benzoïque solides, l'écart thermique est +29,1; au lieu de la différence isologue +25,5 qui existe entre les acides correspondants.

Aucun amide double ou triple, formé par un acide monobasique à fonction simple, n'a été l'objet de mesures thermiques.

3. *Amides des acides bibasiques à fonction simple.*

On n'a mesuré que deux valeurs relatives à cet ordre d'amides.

	[1].	C — A.
Oxamide solide, dérivé de $2AzH^3 - 2H^2O$........	−3,7 ou −1,9 × 2	−67,9 ou −34,0 × 2
Acide oxamique, dérivé de $AzH^3 - H^2O$...........	»	−34,3

1° Les deux réactions successives fournissent des nombres multiples l'un de l'autre; de même que le sont les composés réels qui se substituent.

2° La valeur de C — A est sensiblement plus faible pour l'acide oxalique que pour l'acide formique (—38,6), et plus encore pour ses homologues.

3° La différence entre le système

Acide oxalique + 2 AzH^3 gaz

et le système

Oxamide + 2 H^2O gaz

est égale à +23,9 ou +12,0 × 2.

Entre le système

Acide oxalique + AzH^3 gaz

et le système

Acide oxamique + H^2O gaz

la différence a été trouvée +11,8, c'est-à-dire sensiblement la moitié de la précédente.

Ces valeurs sont plus fortes que celles relatives aux acides monobasiques, sans s'écarter beaucoup.

4° L'acide oxamique se comporte comme un acide normal, dans son union avec les bases. En effet, sa chaleur de neutralisation par KOH, à l'état dissous est : $+13^{Cal},55$; et la chaleur de formation de son sel monopotassique solide : $+27^{Cal},7$; au lieu de +29,5 × 2 qui répond à l'oxalate bipotassique.

§ 3. — Formation thermique des nitriles simples.

1. *Nitriles des acides monovalents. — Formation depuis le sel ammoniacal.*

Acide, AzH^3 = Nitrile + 2 H^2O solide.

	[1]	C — A	
	tout solide.	tout gaz.	tout liquide.
Nitrile formique (acide cyanhydrique.)	—(21,1 + S) (¹)	—121,2	— 126,3
Nitrile acétique	—(9 + S)	»	— 116,8
» propionique	»	»	— 113,8

(¹) S, chaleur de solidification du nitrile.

	[1]	C — A	
	tout solide.	tout gaz.	tout liquide.
Nitrile benzoïque........	$-(16,0+S)$	»	$-125,0$
» toluique	»	»	$-(134,8-S_1)$ (1)
» phénylacétique ...	»	»	$-(132,1-S_1)$

1° La transformation d'un sel ammoniacal en nitrile répond à une absorption de chaleur considérable. La moyenne des nombres ci-dessus donnerait -15^{Cal} environ.

Réciproquement, il y a un grand dégagement de chaleur dans la régénération du sel ammoniacal par la réaction de l'eau sur le nitrile.

2° L'absorption de chaleur, c'est-à-dire l'accroissement d'énergie du système, s'effectue principalement pendant la seconde phase de l'hydratation : soit qu'elle ait lieu par l'action dissociante de la chaleur; ou avec le concours d'un agent capable de déterminer la formation de l'eau, en raison de la chaleur qu'il dégage par lui-même en s'y combinant.

3° Entre la chaleur de formation par les éléments d'un acide monobasique et celle de son nitrile, il existe une différence comprise entre 114 et 130^{Cal}, pour un même état physique : la moyenne serait vers 123^{Cal}.

Tel est l'effet de la substitution d'un atome d'azote trivalent au système OH.O dans les acides.

4° En fait, cette substitution représente la différence entre la chaleur de formation de AzH^3 et celle de $2H^2O$, soit, pour l'état liquide de tous les corps,

$$138 - 16,6 = +121,4,$$

ce qui est fort voisin de 123.

En effet, soit X_1 la chaleur mise en jeu dans la transformation suivante :

$$\text{Acide} + AzH^3 = \text{Nitrile} + 2H^2O,$$
$$X_1 = C - A + 121,4.$$

Dans ce calcul, on admet l'eau et l'ammoniaque comme prises dans l'état liquide, pour maintenir la parité des états.

(1) S_1, chaleur de fusion de l'acide.

Ici encore, la transformation du système initial dans le système final répond à un effet thermique faible : résultat que rien n'eût permis de prévoir.

5° De là des conséquences remarquables. En effet, l'accroissement d'énergie du système est représenté, pour l'état liquide, par la différence considérable

$$121,4 - 52,4 = +69,0;$$

c'est-à-dire par la chaleur de formation d'une molécule d'eau.

Il résulte de ces rapprochements que les choses se passent comme si l'oxygène et l'hydrogène, qui concourent à la formation de la seconde molécule d'eau, s'unissaient à l'état libre et cédaient toute l'énergie résultant de leur combinaison au nitrile. C'est donc à ce moment que s'accomplit la principale variation d'énergie, et cette variation a pour effet de constituer des composés, tels que le cyanogène, comparables à des radicaux simples, et éminemment propres à entrer dans de nouvelles combinaisons directes.

J'ai déjà présenté, il y a bien longtemps, une remarque analogue pour les déshydrogénations successives qui transforment un carbure saturé, tel que l'éthane, en acétylène : la dernière perte d'hydrogène est celle qui correspond au gain d'énergie le plus considérable dans le radical composé.

6° Entre le premier nitrile et son homologue prochain, le nitrile acétique, l'écart des chaleurs de formation par les éléments surpasse de beaucoup la différence homologue ordinaire : +6 à +7. Mais on s'en rapproche dès le troisième terme. De même, entre les nitriles benzoïque et toluique.

7° Les deux nitriles isomères, toluique et phénylacétique, diffèrent de 7^{Cal} : différence analogue à celle des chaleurs de formation des deux acides correspondants (3,7), quoique un peu plus forte.

8° Entre les nitriles acétique et benzoïque, l'écart est +33,5; c'est-à-dire sensiblement plus fort que la différence isologue entre les amides (+29,1), et surtout entre les acides (+25,5).

2. *Nitriles des acides bibasiques à fonction simple.*

Nous possédons quatre mesures thermiques pour les nitriles des sels biammoniacaux et une mesure pour un imide, dérivé d'un sel monoammoniacal.

$$\text{Acide. } 2AzH^3 = \text{Nitrile} + 4H^2O \text{ solide.}$$

	[1]. Tout solide.	C — A. Tout solide.
Nitrile oxalique (cyanogène)...	—[56,9 + S (1)]	—264,1 + S
» malonique.............	—(39,3 + S)	—285,0 + S
» succinique.............	—(40 + S)	—257,6 + S
» glutarique.............	»	—252,7 + S

1° La transformation du sel ammoniacal en nitrile répond à une absorption de chaleur très grande et qui, pour le nitrile oxalique, —(56^{Cal},9 + S), est plus que double du chiffre relatif au nitrile formique [—(21^{Cal}, 1 + S)]. Ce premier terme est d'ailleurs, comme toujours, exceptionnel. Pour les nitriles malonique et succinique, on a respectivement —(40^{Cal} + S) et —(39^{Cal}, 3 + S), chiffres supérieurs toutefois au double du chiffre observé avec le nitrile acétique.

2° L'absorption de chaleur s'effectue ici, comme pour les acides monobasiques, principalement dans la seconde phase de la déshydratation : la formation initiale de l'amide oxalique absorbant seulement —3,7.

3° Entre la chaleur de formation par les éléments d'un acide bibasique et celle de son nitrile, il existe une différence comprise entre 253^{Cal} + S et 264^{Cal} + S, en moyenne 258^{Cal} + S, ou

$$\left(129^{Cal} + \frac{S}{2}\right)2.$$

C'est, à peu de chose près, le double de celle qui a été reconnue pour les acides monobasiques. Toutefois cette différence décroît, dans la série homologue, de 264 à 252,7.

4° D'après ces résultats, la chaleur mise en jeu dans la substitution demeure voisine du double de celle qui représente la diffé-

(1) S, chaleur de solidification du nitrile.

rence entre la chaleur de formation de AzH^3 et celle de $2H^2O$, soit $121,4 \times 2$, ou $+242,8$.

En effet, la chaleur X_1, mise en jeu dans la transformation suivante

$$\text{Acide} + 2\,AzH^3 = \text{Nitrile} + 4\,H^2O,$$

possède la valeur que voici :

$$X_1 = C - A + 258 + S;\ \text{ou plus exactement}: C - A \begin{cases} +264,1 + S \\ +252,7 + S \end{cases}$$

l'eau et l'ammoniaque étant liquides.

La transformation du système initial dans le système final répond à un dégagement de chaleur sensible pour le premier terme $(+21,3+S)$; tandis que, pour le dernier, l'écart est réduit à $(+9,8+S)$: il tend à diminuer à mesure qu'on s'élève dans la série.

5° L'accroissement d'énergie du système est représenté, à l'état liquide, par la différence $242,8 - 104,8 = +138$ ou $+69,0 \times 2$; chiffre qui répond à la chaleur de formation de 2 molécules d'eau : ce qui confirme les considérations de Mécanique chimique développées tout à l'heure à l'occasion des nitriles monobasiques, spécialement en ce qui touche le rôle de radical du cyanogène.

6° La différence entre les chaleurs de formation des nitriles homologues, par les éléments, est de 37,7 pour le nitrile succinique, soit $18,9 \times 2$: ce qui implique une valeur trop faible pour le premier terme, comme à l'ordinaire. Mais entre les nitriles glutarique, succinique et malonique, on retrouve des valeurs plus voisines de la normale : $+12,5$ et $+8,5$.

Examinons enfin l'imide succinique, seul dérivé monoammoniacal engendré avec perte de $2H^2O$, qui ait été étudié thermiquement, du moins parmi les acides bibasiques normaux,

$$\text{Acide},\ AzH^3 = \text{Imide} + 2\,H^2O\ \text{solide},$$

	Tout solide.	C — A Tout solide.
Imide succinique...............	—10,4	—119,3

Ces nombres sont fort voisins de ceux observés avec le nitrile acétique, corps formé en vertu d'une équation similaire, et ils donnent lieu à des considérations analogues (p. 684).

Nous aurons occasion plus loin de comparer les résultats observés sur les amides ammoniacaux, avec ceux des amides dérivés des

alcalis carbonés proprement dits et des acides-alcalis. Mais il convient d'étudier d'abord la formation même de ces divers alcalis.

§ 4. — Formation des amines ou alcalis organiques à fonction simple.

Les alcalis organiques sont les éthers de l'ammoniaque, formés par l'association de ces alcalis aux alcools (et aux aldéhydes)

$$AzH^3 + \text{alcool} = \text{alcali} + H^2O.$$

On peut les envisager comme engendrés par la substitution des radicaux alcooliques aux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque

$$AzH^2R; \quad AzHRR'; \quad AzRR'R'';$$

ou bien, si l'on aime mieux, par la substitution de l'amide à l'hydroxyle dans les alcools

$$CH^3.HO \ldots CH^3.AzH^2.$$

On va donner les observations thermiques qui ont été faites pour ces alcalis, en commençant par leurs chaleurs de formation, au moyen des alcools et des carbures d'hydrogène; puis on résumera leurs chaleurs de neutralisation, et l'on indiquera leurs relations isomériques.

I. — Formation des alcalis primaires.

1. Formation par les alcools.

Alcalis primaires.

	Tous corps gazeux.	Tous corps liquides.	C – A Gaz.	C – A Liquides.	C – A Solides.
Dérivés d'alcools.					
Méthylamine, $C H^5 Az$	+2,5	+ 7,4 env.	−43,4	−45 env.	»
Éthylamine, $C^2H^7 Az$	+6,5	+ 9,5	−39,4	−42,9	»
Amylamine, $C^5H^{13}Az$	+8,2	+13,2	−37,3	−39,2	»
Benzylamine, $C^7H^9 Az$	»	+13,6	»	−38,8	»
Dérivés de phénols.					
Aniline, $C^6H^7 Az$	»	+ 4,7	»	−45,7	»
Toluidine, (*o*) $C^7H^9 Az$	»	+ 2,0 + S	»	−50,4 − S (1)	»
» (*m*) »	»	+ 2,4 + S	»	−50,0 − S	»
» (*p*) »	»	+ 8,5 + S_1 (2)	»	»	−43,9

(1) S, chaleur de solidification du crésylol.

(2) S_1, chaleur de solidification de l'alcali.

Le Tableau complémentaire suivant répond aux états que voici, plus faciles à comparer avec ceux des amides simples et des amines dérivés des acides-alcools.

Alcool liquide + AzH^3 gaz = Amine liquide + H^2O gaz;

Éthylamine, C^2H^7Az	+3,0:
Amylamine, $C^5H^{13}Az$.	+6,7;
Benzylamine, C^7H^9Az	+7,1.

On ne connaît point de mesures thermiques pour les alcalis dérivés des alcools secondaires ou tertiaires; ni pour les alcalis dérivés des alcools à molécule incomplète; ni pour les alcalis dérivés des alcools polyatomiques; ni pour les alcalis dérivés des aldéhydes, tels que la pyridine et analogues, etc.

1° La formation des alcalis au moyen des alcools et de l'ammoniaque, dans l'état gazeux, dégage de la chaleur. Ce dégagement paraît aller en croissant avec le poids moléculaire.

2° Les mêmes remarques s'appliquent à la formation dans l'état liquide, la chaleur dégagée étant même plus considérable : surtout à cause de la différence qui existe entre la chaleur de condensation de l'eau gazeuse (+10,9 à la température ordinaire) et celle de l'ammoniaque gazeuse (+4,4).

On remarquera que la benzylamine ne diffère guère thermiquement de l'amylamine, qui est, par rapport à elle, le plus voisin des alcalis forméniques étudiés, en raison du nombre de ses atomes de carbone.

3° La différence entre les chaleurs de formation par les éléments de l'alcali et de l'alcool générateur est voisine de -39^{Cal}, dans l'état gazeux; de -42^{Cal}, dans l'état liquide.

Ces chiffres surpassent notablement la différence entre la chaleur de formation de l'ammoniaque et de l'eau : soit $-45^{Cal},9$, pour l'état gazeux; $-52^{Cal},4$, pour l'état liquide. C'est ce qu'indique d'ailleurs la valeur positive de la chaleur de formation des alcalis au moyen des alcools. De tels chiffres représentent la substitution de l'hydroxyle, HO, par l'amide, AzH^2, dans les alcools.

Cette substitution, d'ailleurs, absorbe une quantité de chaleur à peu près identique dans le cas des acides (p. 681) et dans le cas des alcools, malgré l'inversion du signe thermique des équations génératrices.

4° Comparons maintenant les alcalis dérivés des phénols. Pour l'état liquide, l'aniline fournit la valeur +4,7, et les trois tolui-

dines, des valeurs fort voisines : ces chiffres représentent l'union du phénol et de l'ammoniaque avec séparation d'eau.

Il est digne d'intérêt que ces nombres soient moindres que ceux qui répondent aux alcalis dérivés des alcools proprement dits, quoique du même ordre de grandeur (p. 690).

Il en résulte que la valeur C — A pour les alcalis dérivés des phénols est plus forte en grandeur absolue que pour les alcalis dérivés des alcools. Mais une telle différence ne tient pas à la différence entre le radical phényle et le radical méthyle, générateurs de ces derniers alcools; car elle existe pareillement entre la toluidine et son isomère, la benzylamine.

5° On remarquera que les amides des acides étant formés avec une légère absorption de chaleur, et les amides des alcools proprement dits, avec un dégagement sensible, les amides des phénols sont intermédiaires. Ce résultat est conforme à l'analogie des phénols avec les acides. Le caractère alcalin des amides des phénols est également moins prononcé que celui des amides des alcools proprement dits, ainsi qu'il sera exposé tout à l'heure (p. 697).

6° La formation des alcalis homologues, dans l'état gazeux, offre un écart de +10,5 entre la méthylamine et l'éthylamine; de +23,2 ou 7,7 × 3 entre l'éthylamine et l'amylamine.

La formule $5^{Cal} + 7,7n$ pourrait être adoptée comme valeur approchée de la chaleur de formation d'un alcali $C^nH^{2n+3}Az$, dans l'état gazeux.

Dans l'état liquide, on aurait : $10^{Cal} + 8,5n$.

7° Entre l'aniline et la toluidine (*o*), pour l'état liquide, la différence est +17,1; c'est-à-dire fort supérieure à la valeur homologue des alcalis d'alcools proprement dits. Un écart non moins grand existe d'ailleurs entre le phénol et le crésylol (*o*) : soit +19,5 (état solide).

8° La substitution isologue de CH^3 par C^6H^5, qui changerait l'éthylamine en benzylamine, absorberait -25^{Cal}; à peu près le même chiffre que pour les autres fonctions (*voir* p. 651). Mais ce chiffre serait fort différent si l'on prenait les toluidines comme terme de comparaison, en raison de leur différence de structure.

9° Il n'existe aucun cas d'isomérie connu thermiquement dans la série des alcalis primaires, dérivés des alcools.

Parmi les alcalis primaires dérivés des phénols, les trois toluidines fournissent l'exemple d'une isomérie de position; mais elle paraît exercer peu d'influence, soit sur la chaleur de formation de ces alcalis, soit sur la valeur de substitution (C — A) de HO par AzH^2.

10° Entre la benzylamine, où la formation de l'alcali s'opère aux dépens du noyau méthylique, envisagé comme branche latérale, et les toluidines, où la formation de l'alcali s'opère aux dépens du noyau central benzénique

```
H        CH².AzH²              H        CH³
 \      /                       \      /
  C — C                          C — C
 //     \\                      //     \\
HC       CH                    HC       C — AzH²
 \      /                       \      /
  C = C                          C = C
 /      \                       /      \
H        H                     H        H
```

Benzylamine. Toluidine (*o*).

il existe une différence de constitution très notable. Cependant les chaleurs de formation de ces isomères par les éléments sont à peu près les mêmes; sauf un petit excès pour les toluidines.

Comme on observe, au contraire, une inégalité de 12^{Cal} à 15^{Cal} entre l'alcool benzylique et les crésols isomères, on voit que cette différence s'est effacée en grande partie, au moment de la constitution des alcalis primaires qui dérivent de ces alcools.

Examinons encore la formation des alcalis depuis les carbures d'hydrogène, par substitution et par addition.

2. Formation des alcalis par substitution des carbures d'hydrogène.

L'ammoniaque se substitue à l'hydrogène, à volumes égaux; ce qui constitue la réaction réelle

[1] $$C^n H^{2p-2}(H) + AzH^3 = C^n H^{2p-2}(AzH^3) + H^2.$$

On peut dire encore que l'amide AzH^2 se substitue à l'hydrogène H, ce qui répond à l'équation symbolique

$$C^n H^{2p-1}(H) + AzH^2 = C^n H^{2p-1}(AzH)^2 + H.$$

Ces réactions sont, au fond, les mêmes que celles qui donnent naissance aux alcalis au moyen des alcools; ceux-ci dérivant des mêmes carbures par substitution réelle de H^2O à H^2, ou par substitution symbolique de HO à H. Il suffit donc, en principe, de faire la somme des deux réactions. Toutefois, il n'est pas sans fruit d'envisager la réaction en elle-même d'une façon directe :

$$AzH^3 + C^n H^{2p} = C^n H^{2p-2}(AzH^3) + H^2.$$

Alcalis primaires formés par les carbures d'hydrogène substitués.

	Équation [1].		C — A	
	Tous corps gazeux.	Carbure et alcali liquides.	Corps gazeux.	liquides.
CH^5Az, méthylamine.....	−21,2	»	−9,0	»
C^2H^7Az, éthylamine......	−15,1	»	−2,9	»
$C^5H^{13}Az$, amylamine.....	−11,1 env.	»	+1,1 env.	»
C^6H^7Az, aniline.........	−20,7	−23,7	−8,5	−7,1
C^7H^9Az, benzylamine....	−12,8 env.	−16,9	−0,6 env.	−0,3
» toluidine *o*......	»	−13,0	»	+3,6
» » *m*......	»	−13,8	»	+2,8
» » *p*......	»	−7,1 — S(¹)	»	+9,5 — S

1° La chaleur mise en jeu dans la réaction réelle est toujours négative. Sa valeur absolue décroît avec le nombre des atomes de carbone. Elle diffère sensiblement pour la benzylamine, comparée aux toluidines. Les trois toluidines ont des valeurs voisines.

2° La valeur de substitution C — A est d'abord négative; mais elle va en décroissant jusqu'à changer de signe, quand le nombre des atomes de carbone s'accroît. Elle est positive et à peu près la même pour les trois toluidines isomères, mais à peu près nulle pour la benzylamine.

Il faudrait des données plus nombreuses, si l'on voulait préciser davantage ces conclusions.

3. Formation des alcalis par addition.

L'ammoniaque s'ajoute à un carbure incomplet

$$C^nH^{2p}(-) + AzH^3 = C^nH^{2p}(AzH^3).$$

La valeur thermique de cette réaction est la même, en principe, que la somme des deux valeurs suivantes :

$$\begin{cases} \text{Carbure} + H^2O = \text{Alcool} \\ \text{Alcool} + AzH^3 = \text{Alcali} + H^2O; \end{cases}$$

mais il paraît utile de l'envisager directement.

On n'en connaît la valeur que pour deux exemples :

$C^2H^4 + AzH^3 = C^2H^7Az$: tous gaz...	+22,8		
$C^5H^{10} + AzH^3 = C^5H^{13}Az$: tous gaz...	+24,1	tous liquides..	+23,3

Ces valeurs sont fort voisines.

(¹) S, chaleur de solidification de l'alcali.

II. — Formation des alcalis secondaires et tertiaires.

1. Alcali primaire + alcool = alcali secondaire + H^2O.

	Tous corps gazeux.	Tous corps liquides.
Dérivés des alcools :		
Diméthylamine, C^4H^7Az	+ 1,0	»
Diéthylamine, $C^8H^{11}Az$	+10,2	+11,9
Dérivés des phénols et des alcools :		
Méthylaniline, C^7H^9Az	»	+15,1
Dérivés des phénols seuls :		
Diphénylamine, $C^{12}H^{11}Az$	»	+23,5

2. Alcali secondaire + alcool = alcali tertiaire + H^2O.

	Tous corps gazeux.	Tous corps liquides.
Dérivés des alcools :		
Triméthylamine, C^6H^9Az	+2,1	»
Triéthylamine, $C^6H^{15}Az$	+2,8	+4,3
Dérivés des phénols et des alcools :		
Diméthylaniline, $C^8H^{11}Az$	»	+1,8
Dérivés des phénols seuls :		
Triphénylamine, $C^{18}H^{15}Az$	»	+2,3 + S

D'après ces nombres, à l'état gazeux :

1° La formation de la méthylamine par l'ammoniaque dégagerait.	+2,5
» de la diméthylamine par la méthylamine........	—1,0
» de la triméthylamine par la diméthylamine.....	+2,1

Ces nombres sont fort voisins et il suffirait d'admettre de légères erreurs d'expériences pour les identifier.

2° Avec les alcalis éthyliques, les écarts sont plus grands.

	État gazeux.	État liquide.
La formation du premier alcali.......	+ 6,5	+ 9,5
» du deuxième alcali depuis le premier...........	+10,2	+11,9
» du troisième alcali depuis le second............	+ 2,8	+ 4,3

En outre, ces nombres s'écartent sensiblement des résultats observés avec les alcalis méthyliques.

3° Avec les alcalis phényliques :

La formation du premier alcali pour l'état liquide	+ 4,7
» de la diphénylamine depuis le premier	+23,5
» de la triphénylamine depuis le deuxième (état solide).	+ 5,0

Il y a des écarts considérables.

4° Soient enfin les méthylanilines, en commençant par l'aniline, qui répond à	+ 4,7
La méthylaniline, depuis l'aniline, donne	+15,1
La diméthylaniline, depuis la méthylaniline	+ 1,8

Ces divergences font suspecter des erreurs sur la pureté des produits qui ont servi à mesurer les chaleurs de combustion.

On retrouve ces divergences, en comparant simplement les différences de chaleur de formation depuis les éléments des corps de chaque série. En effet :

1°	Entre la méthylamine et la diméthylamine gazeuses, la différence est	— 5,8
	Entre la diméthylamine et la triméthylamine gazeuses, la différence est	— 2,7
2°	Entre l'éthylamine et la diéthylamine gazeuses	+10,9
	» la diéthylamine et la triéthylamine gazeuses	+14,5
3°	Entre l'aniline et la diphénylamine liquides	—14,6
	» la diphénylamine et la triphénylamine solides	—28,3
4°	Entre l'aniline et la méthylaniline liquides	— 7,8
	» la méthylaniline et la diméthylaniline liquides	— 5,4
	Entre l'aniline et la diéthylaniline liquides	+19,9

Ce sujet réclame de nouvelles recherches, avant qu'il soit possible d'en tirer des conséquences certaines.

§ 5. — Formation des sels des alcalis organiques.

Les alcalis organiques forment des sels, en s'unissant aux acides. Ces sels sont engendrés par simple addition, de même que les sels ammoniacaux; à l'exception des sels des bases du quatrième ordre, analogues à l'hydrate de potasse.

La chaleur de formation de ces sels, examinée dans l'*état solide*, c'est-à-dire indépendamment de l'eau jouant le rôle de dissolvant, n'a été l'objet que d'un petit nombre d'expériences, résumées dans ce Volume, pages 432, 433, 434. Rappelons-en les conclusions. Les

alcalis dérivés des alcools proprement dits, éthylamine, triméthylamine, amylamine, benzylamine, auxquels il faut ajouter la pipéridine et la guanidine, fournissent des sels solides, avec des dégagements de chaleurs comparables aux sels ammoniacaux, pour un même état des composants. Au contraire, l'aniline donne des valeurs plus faibles de 5^{Cal} à 6^{Cal} pour les chlorhydrate, azotate, sulfate, benzoate.

A défaut de renseignements plus étendus, on va réunir les *chaleurs de neutralisation* des *sels dissous*, formés par les alcalis *dissous* et les acides *dissous*, malgré l'imperfection de ce mode de comparaison, où l'action secondaire du dissolvant vient compliquer les effets thermiques fondamentaux de la combinaison.

1° Les alcalis primaires, *dérivés des alcools proprement dits* (méthylamine, éthylamine, propylamine, allylamine, butylamine, amylamine), à l'état dissous, fournissent avec l'acide chlorhydrique étendu des valeurs de N voisines de celle relative à l'ammoniaque (+12,5). Elles sont comprises entre +13,0 et +13,9, et elles semblent croître faiblement avec les poids moléculaires. De même la benzylamine dissoute fournit +12,9.

L'acide acétique, $C^2H^4O^2$, donne avec ces divers alcalis un nombre inférieur de 0,3 environ à la chaleur de neutralisation des mêmes alcalis par l'acide chlorhydrique; tandis que l'acide sulfurique (sel neutre) produit un nombre supérieur de 2^{Cal}, pour chaque équivalent de base monovalente. L'acide carbonique dissous donne, au contraire, avec ces mêmes bases un nombre inférieur au chlorhydrate de 4^{Cal}, pour le bicarbonate, et de 5^{Cal} environ pour chaque équivalent de base, dans le carbonate neutre. Ce dernier chiffre est d'ailleurs variable avec la dilution, en raison de la dissolution.

Dans tous les cas, ces nombres sont du même ordre de grandeur que pour l'ammoniaque dissoute, unie aux mêmes acides.

2° Les alcalis primaires *dérivés des phénols* (aniline, toluidine [*p*]) donnent des valeurs notablement plus faibles que les précédentes : soit avec l'acide chlorhydrique dissous :

$+7^{Cal},4$ pour l'aniline;

$+7^{Cal},6$ pour la toluidine.

L'aniline dissoute développe avec :

$\frac{1}{2}SO^4H^2$ dissous	$+9^{Cal},2$
C'est-à-dire un excès de	$+1^{Cal},5$

par rapport à sa combinaison avec H Cl.

Avec l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, et l'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$,

dissous, l'aniline produit une quantité de chaleur variable suivant la dissociation; laquelle est beaucoup plus prononcée pour cette base que pour les amines des alcools proprement dits. Par exemple, on obtient :

Avec l'acide acétique dissous..........	$+3^{\text{Cal}},8$
Et avec l'acide benzoïque dissous......	$+5^{\text{Cal}},0$

pour une certaine dilution, etc.

D'après les chiffres précédents, la différence entre l'ammoniaque et l'aniline, unies à l'acide chlorhydrique et pour l'état dissous, est de $+5^{\text{Cal}}$ environ; c'est-à-dire sensiblement la même que pour l'état anhydre.

Ces faits accusent, ainsi qu'il a déjà été dit, le caractère électronégatif du radical phényle, C^6H^5, substitué soit à l'hydrogène, soit au méthyle et analogues. La question est d'un grand intérêt pour la Mécanique chimique et je vais essayer de la préciser, en remontant plus haut. On a vu que la formation des phénates alcalins anhydres surpasse en moyenne celle des alcoolates correspondants, rapportés au même état physique, de 8^{Cal} à 10^{Cal} (ce Volume, p. 405, 408, 410). Dans l'état dissous, l'écart entre les phénates et les alcoolates correspondants est de 8^{Cal} environ. Un tel écart représente la différence entre la fonction acide des phénols et des alcools.

Si nous combinons maintenant l'ammoniaque, d'une part, avec les alcools proprement dits et, d'autre part, avec les phénols, cette union ne produira aucun effet thermique appréciable pour les alcools, dans l'état dissous. Au contraire, la formation du phénate d'ammoniaque dissous dégage une certaine quantité de chaleur : $+2^{\text{Cal}},0$ pour une certaine dilution. Cette quantité varie avec la proportion d'eau, en raison de la dissociation du sel, et ne représente pas, dès lors, la totalité de la chaleur de neutralisation du sel ammoniacal, calculée pour la proportion qui demeure réellement formée au sein des liqueurs.

Si maintenant nous supposons le composé ammoniacal transformé en alcali, avec perte de H^2O, on conçoit qu'une partie de l'énergie correspondante à cette dernière réaction, depuis l'alcool et l'ammoniaque libre, ait été dépensée à l'avance dans la formation des sels, qui précèdent les alcalis phénoliques; tandis qu'elle ne l'a pas été pour les alcalis des alcools proprement dits.

Cette déperdition serait représentée par 5^{Cal} ou 6^{Cal} pour l'état dissous, et par une valeur analogue, pour l'état anhydre. Or ce chiffre, dans l'état dissous, répond à la différence $8,2-2,0=6,0$

entre la chaleur de formation des phénates de potasse et d'ammoniaque, comparée à la différence sensiblement nulle des alcoolates proprement dits de ces deux bases, toujours dans l'état dissous. Ceci posé, observons que la déperdition ou différence, évaluée à 5^{Cal} ou 6^{Cal}, est sensiblement égale à la différence entre la chaleur de neutralisation par les acides de l'éthylamine, et celle de l'aniline et congénères ($13,2 - 7,4 = 4,8$).

Tel est, je le répète, l'écart qui résulte de la différence entre la formation acide des phénols et celle des alcools. Une première saturation interne a lieu entre le phénol et l'ammoniaque et elle diminue d'autant l'énergie basique dans l'alcali résultant.

3° La substitution dans les alcalis d'un radical négatif simple, tel que le chlore, tend pareillement à diminuer les valeurs de N, quoique l'écart soit plus faible. En effet, M. Louguinine a trouvé pour

Aniline chlorée (o)	dissoute et HCl dissous......	+6,3
Aniline chlorée (m)	»	+6,6
Aniline chlorée (p)	»	+7,2

La substitution de AzO^2 à H affaiblit davantage la valeur de N. En effet, l'aniline nitrée (p) dissoute et l'acide chlorhydrique, HCl dissous développent seulement $+1^{Cal},8$, en formant un chlorhydrate dissous.

4° Les alcalis secondaires et tertiaires offrent des valeurs de N décroissantes; tandis que N se relève pour le quatrième alcali oxygéné. C'est ce que montre le Tableau suivant :

	HCl.	$\frac{1}{2}SO^4H^2$.	$C^2H^4O^2$.	CO^2.
Méthylamine dissoute + acide diss.	+13,05	»	»	+9,0
Diméthylamine dissoute...........	+11,6	»	»	+7,9
Triméthylamine..................	+ 8,9	+10,9	+ 8,3	+4,4
Hydrate de tétraméthylamine......	+13,7	+15,5	»	»
Éthylamine dissoute + acide diss...	+13,2	+15,2	+12,9	»
Diéthylamine....................	+12,4	»	»	»
Triéthylamine..................	+ 9,6	+10,2	»	»
Propylamine....................	+13,8	»	»	»
Dipropylamine..................	+13,5	»	»	»
Butylamine (iso)................	+14,0	»	»	»
Dibutylamine...................	+13,2	»	»	»
Aniline........................	+ 7,4	+ 9,2	+ 3,8 varie;	nul?
Méthylaniline..................	+ 6,9+D(¹)	+ 8,1+D	»	»
Diméthylaniline................	+ 6,8+D	+ 7,6+D	»	»

(¹) D, Chaleur de dissolution de la base liquide.

5° Cependant il ne faudrait pas se hâter de conclure à l'inégalité absolue de force des bases secondaires et tertiaires, par rapport aux bases primaires. En effet, leur chaleur de combinaison se relève pour l'état solide. Le chlorhydrate de triméthylamine fournit une valeur $+39^{Cal},8$, voisine du chlorhydrate d'ammoniaque (+42). Les trois éthylamines donnent même des valeurs un peu plus fortes et voisines entre elles (+ 45,7; + 47,0; + 45,4 respectivement).

Ces circonstances sont attribuables à l'existence dans les dissolutions de certains hydrates secondaires : hydrates de mieux en mieux caractérisés par les valeurs thermiques de leurs chaleurs de formation, à mesure que l'on passe des bases primaires aux bases secondaires et tertiaires. Celles-ci forment ainsi la transition jusqu'à la base du quatrième ordre (voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 246). L'existence de ces hydrates, inégalement dissociés, donne lieu à des équilibres spéciaux, qui se traduisent par le partage des acides entre les diverses bases mises en leur présence; partage réglé précisément par la présence et par le degré inégal de dissociation des hydrates alcalins. Ce n'est pas ici le lieu d'aborder cette discussion; il suffira d'en signaler le principe. Elle exigerait tout un système d'expériences nouvelles, afin de mieux définir ces hydrates et en mesurer la dissociation.

6° La pipéridine, $C^5H^{11}Az$, base secondaire d'un caractère particulier, fournit aussi pour l'état solide du chlorhydrate une valeur voisine de $+46^{Cal}$; la chaleur de neutralisation, N, pour l'état dissous, en présence de l'acide chlorhydrique dissous, étant +13,3.

Ces valeurs sont voisines de celles des bases secondaires, dérivées des alcools. La pipéridine offre, en outre, une tendance analogue à former des hydrates. Il y aura lieu d'étudier de plus près cette base et celles qui appartiennent à la même famille.

7° La pyridine, C^5H^5Az, base tertiaire, qui dériverait d'un aldéhyde (ou d'un phénol?), donne à l'état dissous, avec HCl étendu, la valeur de N suivante : $+5^{Cal},1$; avec $\frac{1}{2}SO^4H^2$: $+7^{Cal},1$.

La quinoléine, autre base tertiaire analogue, développe avec HCl étendu : $+6^{Cal},8 + D$ (D, chaleur de dissolution de la base liquide).

Ces résultats concordent avec le caractère électronégatif plus prononcé du noyau générateur de ces bases, précisément comme dans le cas de l'aniline. Mais ils sont trop isolés pour nous autoriser à en tirer des conclusions plus précises. Les observations présentées ici ne sauraient être regardées que comme de simples amorces, pour des études thermochimiques plus approfondies.

8° Les diamines ou alcalis diazotés, dérivés d'alcools bivalents, bases également bivalentes, méritent une étude spéciale. Voici les seules données thermiques connues : elles sont relatives à la valeur de N pour l'état dissous et dues à MM. Colson et Leo Vignon.

Éthylènediamine, $C^2H^8Az^2$ d. + HCl diss.	$+12^{Cal},5$			
» » + 2HCl diss.	$+23^{Cal},5$ ou $11,7\times2$			
Phénylènediamine $C^6H^8Az^2$ (o) + HCl d..	$+7,0$ (m)	$+7,0$ (p)	$+8,8$	
» » + 2HCl d..	$+10,1$	$+11,7$	$+14,7$	

Chacune de ces bases offre deux degrés de saturation successifs, le second fournissant moins de chaleur que le premier.

Les nombres relatifs à l'éthylènediamine sont voisins de ceux de l'ammoniaque et de l'éthylamine, quoique un peu plus faibles.

Les phénylènediamines fournissent de même des valeurs voisines de l'aniline, et ces valeurs sont inférieures pareillement de 5^{Cal} environ à celles des bases primaires monoéthylées : ce qui est d'accord avec les considérations développées plus haut.

Observons enfin que les chaleurs de neutralisation sont voisines pour les trois phénylènediamines, avec un certain avantage en faveur de l'isomère para.

Tous ces résultats devront être contrôlés, en les rapportant à l'état anhydre des corps réagissants.

9° La nicotine, $C^{10}H^{14}Az^2$, base regardée comme une diamine tertiaire, a fourni pour l'état dissous :

+ HCl diss.	+ 8,0	+ $\frac{1}{2}$ SO^4H^2 diss.	+ 9,5
+ 2HCl diss.	+11,5	+ SO^4H^2 diss.	+13,5

Ces valeurs la rapprochent des dérivés benzéniques, ou plutôt des dérivés pyridiques.

§ 6. — Formation des alcalamides.

Les alcalis organiques s'unissent aux acides pour former des sels comparables aux sels ammoniacaux, et ces sels peuvent également perdre les éléments de l'eau et constituer des amides spéciaux, ou alcalamides; et même des nitriles (carbylamines).

Les seuls alcalamides, dérivés d'alcalis à fonction simple qui aient été l'objet de mesures thermiques, sont les dérivés de l'aniline, ou anilides. On connaît aussi les dérivés de divers acides-alcalis; on en parlera plus loin.

Pour plus de clarté, je rappellerai d'abord que l'aniline est un alcali plus faible que l'ammoniaque et ses dérivés méthylés ou éthylés. C'est ce que montrent les expériences thermiques. La chaleur dégagée est inférieure de 5^{Cal} pour l'acide chlorhydrique, de 7^{Cal} à 8^{Cal} pour les acides acétique et benzoïque, etc.; circonstance qui tient, ainsi que je l'ai expliqué, à ce que l'aniline dérive du phénol, composé intermédiaire entre les acides et les alcools : c'est ce qu'on exprime aussi par la substitution d'un radical électro-négatif, le phényle, C^6H^5, à l'hydrogène, H, ou au méthyle, CH^3.

Ces différences jouent un rôle essentiel dans la stabilité relative des anilides.

Soient donc les chaleurs de formation d'un certain nombre d'anilides, en tant que produites par la réaction de l'acide et de la base, avec séparation d'eau :

$$[1] \qquad \text{Acide} + C^6H^7Az = \text{Anilide} + H^2O.$$

Pour effectuer une comparaison rigoureuse, il serait nécessaire de prendre comme point de départ les sels aniliques tout formés. Mais ces sels sont peu stables et les données thermiques nécessaires n'ont été mesurées que pour un seul sel d'acide organique, le benzoate.

Dès lors, nous calculerons seulement la différence C — A entre la chaleur de formation par les éléments de l'anilide, C, et celle de l'acide, A. Pour passer de là à l'équation [1], il suffira d'ajouter à C — A, différence entre la chaleur de formation par les éléments de l'aniline, C^6H^7Az, gazeuse (—19,8) ou liquide (—11,2), et la chaleur de formation correspondante de l'eau, H^2O, gazeuse (+58,1) ou liquide (+69,0) : on obtiendra ainsi la formation des anilides, calculée depuis l'acide et la base.

On aura, par exemple, l'aniline et l'eau supposées gazeuses,

$$X = C - A + 77,9;$$

l'aniline et l'eau supposées liquides,

$$X_1 = C - A + 80,2.$$

Formation des anilides solides.

	C — A (état solide).
Anilide formique, C^7H^7AzO	— 63,8
Anilide acétique, C^8H^9AzO	— 65,6
Anilide propionique, C^9H^8AzO	—[62,3 + S (1)]
Anilide butyrique, $C^{10}H^{13}AzO$	—[60,6 + S]
Anilide laurique, $C^{18}H^{29}AzO$	— 68,3
Anilide myristique, $C^{20}H^{33}AzO$	— 66,8
Anilide palmitique, $C^{22}H^{37}AzO$	— 67,8
Anilide benzoïque, $C^{13}H^{11}AzO$	— 65,1

1° La différence entre les deux chaleurs de formation est représentée, de même que pour les amides, par un nombre à peu près constant : en moyenne + 66,4, au lieu de $+ 42^{Cal}$ pour les amides ;

2° Ce nombre est inférieur de 12^{Cal} à la différence + 78 entre les chaleurs de formation de l'aniline et de l'eau, rapportées à un même état gazeux. Il est inférieur à cette même différence d'une quantité voisine, 14^{Cal}, pour l'état liquide.

La formation des anilides, en vertu de l'équation [1], répond donc à un dégagement de chaleur notable; tandis que la formation similaire des amides répondrait à un phénomène thermique beaucoup plus faible (p. 682);

3° Observons encore que la formation du benzoate d'ammoniaque cristallisé

$$\text{Acide solide} + AzH^3 \text{ gaz} = \text{sel solide}$$

répond à un dégagement de $+17^{Cal},3$; tandis que la formation du benzamide et de l'eau, au moyen des mêmes composants, répond à $+14^{Cal},3$, valeur inférieure à la précédente.

Or la formation semblable du benzoate d'aniline cristallisé répond seulement à $+11^{Cal},3$; celle du benzanilide et de l'eau développant $+12^{Cal}$, c'est-à-dire sensiblement la même valeur.

Il résulte de ces nombres que la formation des anilides devra être plus facile à réaliser que celle des amides des mêmes acides, toutes choses égales d'ailleurs.

(1) S, chaleur de solidification de l'acide.

4° Les anilides homologues diffèrent à peu près de la même quantité que les acides correspondants, et la même relation approchée s'observe pour les amides. Ces relations sont une conséquence de la constante approchée de la valeur de transformation, C — A.

La même observation s'applique à la différence des chaleurs de formation depuis les éléments entre l'amide et l'anilide benzoïque, etc. Cette différence entre la chaleur de formation de l'amide et de l'anilide du même acide est en moyenne de $+24^{Cal}$, d'après ce qui précède.

5° Il en résulte que, si l'on compare un amide isomérique avec un anilide, en raison de la compensation des formules des acides combinés aux deux alcalis respectifs, l'amide et l'anilide devraient avoir à peu près la même chaleur de formation. Cependant le benzamide offre la valeur +49,3 et le formanilide $+40^{Cal},2$.

Mais cet écart tient sans doute à l'anomalie propre à l'acide formique, premier terme de la série, anomalie que j'ai déjà signalée à plus d'une reprise.

§ 7. — Amides et amines des acides-alcools.

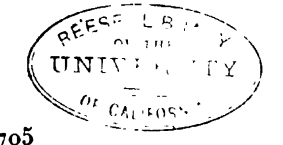
I. — Notions générales.

Soit un acide-alcool; il peut s'unir à l'ammoniaque avec élimination d'eau, en formant deux composés isomères, doués de fonction différente, selon que la réaction a lieu aux dépens de la fonction acide : ce qui fournit un amide, doué des propriétés alcooliques; ou bien aux dépens de la fonction alcoolique : ce qui fournit une amine, douée simultanément des propriétés acides.

Traçons rapidement le Tableau théorique de la formation de ces deux composés isomères et de leurs dérivés, en admettant que les deux fonctions se rapportent à deux atomes différents de carbone :

$$\underbrace{\begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ CH^2.OH\end{array}}_{\text{Acide glycolique.}} + AzH^3 - H^2O, \qquad \underbrace{\begin{array}{l}CO.AzH^2\\ |\\ CH^2.OH\end{array}}_{\text{Amide-alcool.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ CH^2.AzH^2\end{array}}_{\text{Amine-acide.}}.$$

L'amide et l'amine, à leur tour, peuvent, en principe, perdre une molécule d'eau pour engendrer : l'un, un nitrile-alcool; l'autre,



un nouvel alcali, privé de la propriété acide et comparable à un anhydride

$$\underbrace{\begin{array}{l} C - Az''' \\ | \\ CH^2.OH \end{array}}_{\text{Nitrile.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CO \\ \| \\ CH.AzH^2 \end{array}}_{\text{Alcali.}}$$

La perte d'une dernière molécule d'eau doit être conçue comme possible, avec formation d'un composé, analogue au pyrrol (?)

$$\begin{array}{l} C \\ \| \\ CH \end{array}\!\!>\!Az.$$

Ce n'est pas tout : nous pouvons concevoir l'union d'une seconde molécule d'ammoniaque, substituée soit dans la fonction alcoolique de l'amide, soit dans la fonction acide de l'alcali : ce qui engendre un seul et même composé

$$\begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ CH^2.AzH^2. \end{array}$$

Ce composé, en perdant une molécule d'eau, produira un nouveau dérivé

$$\begin{array}{l} C.AzH^2 \\ ||| \\ C.AzH^2. \end{array}$$

Enfin, la dernière substance constitue une molécule incomplète, susceptible de fixer, en principe, une molécule quelconque d'un corps simple ou composé, et spécialement une molécule d'ammoniaque; ce qui produira un alcali triazoté:

$$\begin{array}{l} CH.AzH^2 \\ \| \\ C.AzH^2.AzH^2. \end{array}$$

On pourrait entrer dans beaucoup de détails sur ces dérivés; mais on se bornera à ce qui précède. Cet exposé était d'ailleurs indispensable pour faire comprendre la formation thermique des dérivés des acides-alcools. Les détails sur leurs composés spéciaux seront donnés à mesure.

Nous avons admis, dans les formules précédentes, que les deux fonctions se rapportaient à deux atomes de carbone différents, formant les deux extrémités de la chaîne. Mais on conçoit encore que l'une des fonctions se rapporte à un atome de carbone intermé-

diaire, dans un composé renfermant trois atomes de carbone ou davantage, ce qui pourra produire des alcools secondaires, etc.

On conçoit aussi que les deux fonctions soient cumulées sur un même atome de carbone

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ H \end{array}$$

ce qui est le cas du premier terme de la série, l'acide carbonique, lorsqu'il engendre l'urée et ses nombreux dérivés, les uréides. Cet ordre spécial de composés joue un rôle capital dans l'économie de la nutrition animale. Il a été étudié dans un grand et important travail de M. Matignon, publié dans les *Ann. de Chim. et de Phys.* (6e série, t. XXVIII, p. 289 et 498). Comme je n'aurais autre chose à faire que d'en reproduire ici les résultats et les conclusions, je crois préférable d'y renvoyer le lecteur : il y verra quelle importance les faits et les considérations thermochimiques présentent pour les questions les plus générales de la Chimie organique.

II. — Amines des acides-alcools. — Acides monobasiques et monoalcooliques.

Ces amines dérivent d'acides renfermant trois atomes d'oxygène :

[1] $$\text{Acide-alcool} + AzH^3 = \text{Amine} + H^2O;$$

on les désignera comme les amines de ces acides, conformément à la nomenclature des alcalis alcooliques. Ainsi la glycollamine dérive de l'acide glycollique, comme le montre la formule

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CH.AzH^2 \end{array}$$

donnée plus haut.

Cependant on les rattache souvent à des acides monobasiques à fonction simple, renfermant deux atomes d'oxygène, par substitution de AzH^2 à H; le corps précédent étant appelé, par exemple, *acide amido-acétique*. Cette nomenclature indique moins clairement la génération et la fonction des corps, ainsi que celle des dérivés.

Dans le Tableau suivant, la première colonne de chiffres répond à l'équation [1], acide et amine solides, eau et AzH^3 gazeux. Dans la seconde colonne, C — A représentera la différence des chaleurs de formation par les éléments de l'acide-alcool et de son amine,

pris sous un même état; c'est-à-dire la substitution de OH alcoolique par AzH^2, similaire de la formation des alcalis par les alcools.

	[1]. Acide et amine solides, AzH^3 gaz.		
	Eau gaz.	Eau sol.	C — A.
Glycollamine $C^2H^5AzO^2$ sol....	+11,8	+24,1	−34,1
Alanine $C^3H^7AzO^2$ sol....	+14,6	+26,9 env.	−31,3 env.
Leucine $C^6H^{13}AzO^2$ sol....	+15,3	+27,9 env.	−30,6 env.

1° Les valeurs contenues dans la colonne [1] sont toutes plus fortes que celles relatives à la formation similaire des amides (p. 681).

La formation similaire des amines alcooliques simples ne peut pas être évaluée rigoureusement, à cause de l'état liquide des alcools et des alcalis dérivés; mais on a vu (p. 690) qu'elle donne des nombres voisins de ceux des amides et, par conséquent, plus faibles que ceux des amines des acides-alcools.

2° Réciproquement, la différence C — A est plus faible de près de 10^{Cal}, en valeur absolue, pour les amines des acides-alcools que pour les amides; elle est également plus faible de 7^{Cal} à 8^{Cal} que pour les amines alcooliques.

3° De là résulte une conséquence importante, à savoir que l'union de l'ammoniaque avec un acide-alcool, pour constituer une amine, donne lieu à une première déperdition d'énergie; une sorte de saturation interne, entre les fonctions antagonistes, s'effectuant lors de la réunion des deux molécules acide et ammoniacale.

C'est le résultat auquel nous étions déjà arrivés dans l'étude de la formation des alcalis dérivés des phénols (p. 692); il s'accentue ici davantage, en même temps que le caractère acide de la molécule carbonée génératrice.

4° C'est ce qui est également confirmé par la mesure des chaleurs de neutralisation des amines au moyen des acides, ces quantités de chaleur étant bien plus faibles pour les amines acides que pour les amines ammoniacales. En effet, on a trouvé les valeurs suivantes de N avec l'acide chlorhydrique étendu, tous les corps étant dissous,

Glycollamine..............................	+1,0	au lieu de $+13^{Cal},0$
Alanine....................................	+0,9	
Oxybenzamine, $C^7H^7AzO^2$ (méta)..........	+2,75	

L'écart observé ici, comme dans le cas des phénylamines (p. 697), répond à l'accroissement en valeur absolue de C — A.

5° Mais si le caractère alcalin de l'ammoniaque est atténué à ce point dans les amines-acides, par une conséquence inévitable, il doit en être de même du caractère acide de ces mêmes composés à fonction complexe. En effet, tandis que les acides générateurs, $C^nH^{2p}O^2$, fournissent, à l'état dissous, des chaleurs de neutralisation par NaOH, presque identiques à celle des acides $C^nH^{2p}O^2$; et à l'état solide, des valeurs un peu plus fortes (ce Volume, p. 389, 412); au contraire, les amines acides, ou acides amidés, en s'unissant à la soude dissoute, développent des quantités de chaleur bien plus faibles,

$C^2H^5AzO^2$ diss. avec NaOH diss	....	+3,0
$C^3H^7AzO^2$ diss. »	....	+2,9

Les oxybenzamines (acides amidobenzoïques) produisent cependant plus de chaleur que les précédentes dans leur neutralisation :

$C^7H^7AzO^2$ diss. (o.) + NaOH diss		....	+10,5
»	(m.) »	....	+ 9,3
»	(p.) »	....	+12,2

ces valeurs étant voisines pour les trois isomères.

Mais il s'agit ici d'un dérivé phénylé; or ce radical apporte une tendance électronégative propre, ainsi qu'il a été dit précédemment, et cette tendance se traduit par un accroissement de la chaleur de neutralisation.

6° Les résultats que je viens d'énoncer se rapportent à l'état dissous. Pour plus de rigueur, il conviendrait d'éliminer l'influence du dissolvant, c'est-à-dire de mesurer la chaleur de formation de ces divers sels sous forme solide, et de la comparer à celle des sels normaux. Ces mesures confirmeraient sans doute les inductions précédentes.

Les seuls cas où elles aient été exécutées sont les amidobenzoates de sodium; on a trouvé pour ces composés :

	Cal
(o.)..................................	+16,9
(m.)..................................	+15,8
(p.)..................................	+15,9

Ces trois valeurs sont voisines, comme toujours, pour les trois isomères de position et elles sont sensiblement inférieures à celles qui caractérisent le benzoate : +17,5, et l'oxybenzoate (o.) : +19,7.

Comme il s'agit ici de composés dont le caractère électronégatif a été renforcé par la présence du radical phényle, nous sommes autorisés à admettre que l'écart, par rapport aux sels des acides normaux, serait sans doute plus grand pour les amines-acides de la série forménique.

7° Envisageons spécialement la substitution de l'amide à l'hydrogène dans un acide monobasique : substitution exprimée par les mots acide amido-acétique et analogues. Soit toujours C — A la différence des chaleurs de formation par les éléments entre l'acide normal, et son dérivé. On a pour l'état solide :

	C — A.
Glycollamine. — Acide acétique............	+ 6,5
Alanine. — Acide propionique..............	+13,5 — S
Leucine. — Acide caproïque...............	+ 8,8 — S′

Si on les rapproche de la chaleur de substitution de AzH^2 à H dans les carbures d'hydrogène (p. 694), on remarque que ces valeurs sont notablement plus considérables. En effet, si l'on calcule la valeur moyenne pour les trois alcalis alcooliques correspondants, comparés aux trois amines-acides (pour un même état du composant et du composé, savoir l'état gazeux pour les alcalis alcooliques, et l'état solide pour les amines-acides), on trouve la différence égale à

$$+\frac{28,8-(S+S')}{3}+\frac{10,8}{3}=+13,2-\frac{S+S'}{3},$$

soit 10^{Cal} à 11^{Cal} environ.

C'est un écart un peu plus fort que les différences existant entre les mêmes amines et leurs acides-alcools générateurs, comparées aux différences entre les amines simples et leurs alcools générateurs.

On devait d'ailleurs s'y attendre, la relation d'un carbure, C^nH^{2n+2}, avec un acide, $C^nH^{2n}O^2$, étant à peu près la même que celle d'un alcool, $C^nH^{2n+2}O$, avec l'acide-alcool, $C^nH^{2n}O^3$.

8° Entre les trois amines homologues qui précèdent, l'écart des chaleurs de formation depuis les éléments est respectivement +9,9 pour CH^2, et +22,3 ou +7,4 × 3 pour $3CH^2$: ce qui est sensiblement normal.

9° Les amines isomères entre elles n'ont pas été étudiées au point de vue thermique; spécialement les oxybenzamines, qui offraient des comparaisons intéressantes.

Il y aurait lieu d'établir aussi un parallèle avec les isomères de

fonction différente; en effet, il est facile d'en concevoir une multitude. On devra rechercher jusqu'à quel point les nombres déduits de comparaisons similaires, entre les fonctions oxygénées, par exemple, se retrouvent, ou sont modifiés, par l'introduction de l'ammoniaque dans la molécule. Je citerai seulement :

L'alanine, dérivée de $C^3H^6O^3 + AzH^3$,

Formation par les éléments .... +136,1

et la sarcosine, dérivée de $C^2H^4O^3 + CH^5Az$,

Formation par les éléments .... +127,7

L'écart +8,4 a le même signe que celui qui existe entre les chaleurs des composants, soit

$$189,6 - (170,2 + S) = +19,4 - S.$$

III. — Acides-alcools polybasiques.

Il n'existe de données thermiques que pour un seul groupe de composés de cet ordre : ce sont des dérivés de l'acide malique (bibasique, monoalcool).

CO.OH	CO.OH	CO.OH	CO.AzH²
|	|	|	|
CH^2	CH.HO	CH.AzH²	CH.AzH²
|	|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|	|
CO.OH,	CO.OH	CO.OH	CO.OH
Acide succinique.	Acide malique.	Acide aspartique.	Amide aspartique.

L'acide aspartique est deux fois acide et une fois amine (acide malamique). L'asparagine en représente l'amide, c'est-à-dire qu'elle cumule les fonctions d'acide monobasique, d'amide et d'amine (amide malamique). Voici les relations thermiques correspondantes :

1° La chaleur de formation de l'acide malique par les éléments peut être évaluée vers $+270^{Cal}$, d'après celles des acides succinique (+229,8) et tartrique (+309).

La différence C — A entre l'acide malique et l'acide aspartique (amine dérivée de la fonction alcool) est dès lors -38^{Cal} : ce chiffre est un peu plus fort en valeur absolue que celui relatif aux acides-

alcools déjà étudiés, soit -32^{Cal} en moyenne : mais il est inférieur à celui des alcools changés en amines (-42 en moyenne).

2° Entre l'acide aspartique et son amide, l'asparagine, l'écart est $-26^{Cal},8$; tandis que pour les amides des acides étudiés on a trouvé une valeur voisine de -40; pour l'acide oxamique, on a obtenu seulement $-34,0$. L'écart relatif à l'acide aspartique et à l'asparagine est ici inverse du précédent, c'est-à-dire de l'écart entre l'acide malique et l'acide aspartique : comme si la formation de l'amine avait absorbé un peu plus de chaleur que son chiffre théorique normal, tandis que la formation consécutive de l'amide, par compensation, absorberait un peu moins de chaleur. On reviendra tout à l'heure sur ce point.

3° Entre l'acide succinique et l'acide aspartique, la différence, $C - A_1 = +2,1$, est de même signe que pour les acides amidoacétique et analogues, mais plus faible.

4° On n'a pas mesuré la chaleur de formation de l'aspartate d'ammoniaque : ce qui ne permet pas de la comparer à l'asparagine. Observons seulement que le changement du système initial

Acide malique sol. + AzH^3 gaz,

dans le système final

Acide aspartique sol. + H^2O gaz,

dégagerait environ .... $+8^{Cal}$

chiffre un peu inférieur à celui des amines-acides monobasiques (+14 en moyenne).

D'autre part, la transformation du système initial

Acide aspartique sol. + AzH^3 gaz,

dans le système final

Asparagine sol. + H^2O gaz,

dégagerait .... $+19^{Cal}$

valeur sensiblement plus forte que celle relative à l'acide oxamique (+11,8).

Cependant la somme des deux transformations, soit $+27^{Cal}$ au lieu de 26^{Cal}, demeure à peu près la même.

5° Cette observation confirme une remarque déjà faite plus haut, à savoir que la coïncidence des deux fonctions acide et amine, dans une même molécule, tend à les atténuer toutes les deux.

C'est ce que vérifie encore l'étude des chaleurs de neutralisation de l'acide aspartique et de l'asparagine.

En effet, l'acide aspartique, bibasique et monoalcool, développe, à l'état dissous :

Avec un premier NaOH........................ +3,0
Avec un deuxième NaOH...................... +6,5

valeurs bien plus faibles que les chaleurs de neutralisation des acides normaux. Par compensation, l'acide aspartique se combine aussi avec les acides; mais ces composés, peu stables, doivent être formés avec de faibles dégagements de chaleur : dégagements non mesurés d'ailleurs; mais on peut en avoir quelque idée par ce qui suit. En effet, l'asparagine, amine et acide monobasique, mise en présence de l'acide chlorhydrique, à l'état dissous, dégage seulement $+1^{Cal},8$; ce qui concorde avec les indications précédentes.

IV. — Dérivés des amines-acides.

Les dérivés des amines-acides sont très nombreux, en raison de la double fonction des générateurs. Elles forment, en effet :

Des sels par l'union des acides;

Des sels par l'union des bases; il vient d'en être dit quelques mots;

Des éthers dérivés de la fonction acide et de la fonction alcoolique;

Des éthers chlorhydriques, notamment des chlorures acides;

Des amides secondaires et des amines, dérivés de l'union des acides-amines avec l'ammoniaque (ou les autres amines), selon que cette réaction porte sur la fonction acide ou sur la fonction amine;

Des amides secondaires, dérivés de l'union des acides-amines, envisagés comme amines, avec d'autres acides, etc.

Il y a là un vaste champ ouvert aux recherches thermochimiques. Les seuls composés pour lesquels nous possédions quelques données thermiques sont un amide dérivé de l'acide benzoïque et de la glycolamine, l'acide hippurique, deux acides-amines dérivés de l'union de l'acide glycollique avec la glycollamine, et les nitriles spéciaux qui en dérivent. Ces faits sont trop peu nombreux pour que l'on puisse essayer d'en tirer quelque loi générale.

§ 8. — Transformations réciproques des composés azotés.

I. — Notions générales.

1. C'est une question fort essentielle que celle du travail développé dans la transformation réciproque des composés de l'azote,

unis à un même radical, et du rapport qui existe entre ce travail et celui de la transformation réciproque des composés binaires de l'azote, les uns dans les autres. Pour nous borner à un seul exemple, les composés diazoïques résultent, en principe, de l'union de deux composés différents de l'azote, associés en une molécule unique, par exemple, l'acide azoteux et l'ammoniaque; cette réunion s'accomplit avec élimination d'eau. Mais *la chaleur dégagée ne répond pas à la formation de l'eau par ses éléments et elle lui est généralement très inférieure;* même en tenant compte de la première perte d'énergie, qui a eu lieu lors de l'union de l'hydrogène avec l'azote et de l'oxygène avec ce même azote, envisagées séparément. De là résulte une accumulation d'énergie, qui rend explosifs l'azotite d'ammoniaque et généralement les composés diazoïques, dérivés à la fois de l'ammoniaque et de l'acide azoteux. J'ai développé cette théorie par de nombreuses expériences, dans mes recherches sur la force des composés explosifs : elle explique très bien les caractères du diazobenzol et de ses dérivés, et, d'une façon plus générale, l'instabilité qui caractérise les composés diazoïques : telle est précisément la raison thermique qui les rend si précieux dans les synthèses et transformations de toute nature. Mais, pour suivre la théorie dans le détail et rendre compte des séries particulières de métamorphoses, il faudrait posséder une multitude de données thermochimiques qui nous manquent. A défaut de ces données complètes dans les Tableaux du Tome II, on a transcrit les quelques chiffres, malheureusement isolés, que nous possédons, afin de fournir une première direction aux savants qui voudraient s'engager dans ces intéressantes et fructueuses investigations.

2. Il conviendrait de retracer ici le Tableau des transformations réciproques des composés binaires de l'azote, soit par l'hydrogène, soit par l'oxygène, et de le comparer avec les transformations parallèles de leurs dérivés organiques. L'état de nos connaissances ne permettant pas d'écrire un semblable Tableau, même pour les composés binaires eux-mêmes, isolés de tout dissolvant, je me bornerai à en envisager certains termes, pour lesquels nous possédons les éléments d'une comparaison.

II. — Fixation de l'hydrogène sur les composés azotés.

1. Soit d'abord la réaction d'une molécule de carbure d'hydrogène sur une molécule d'acide azotique. Elle est comparable à la réaction d'une molécule d'hydrogène sur le même acide

$$\begin{cases} AzO^3H + C^6H^6 = C^6H^5AzO^2 + H^2O, \text{ Nitrobenzine,} \\ AzO^3H + H^2 \quad = AzO^2H \qquad + H^2O, \text{ Ac. azoteux.} \end{cases}$$

Malheureusement, l'acide azoteux pur n'est pas connu comme tel, si ce n'est à l'état de dissolution étendue, ou bien sous la forme saline. Nous sommes donc réduits à en calculer la formation dans cet état de dissolution, au moyen de l'acide azotique également dissous. Elle répond à un dégagement de $+40^{Cal},5$; soit un peu plus de moitié de la chaleur de formation de l'eau liquide par les éléments.

Calculons de même la formation du nitrométhane, du nitréthane et de la nitrobenzine, à partir de l'acide azotique étendu, mais en admettant les carbures comme gazeux et les composés nitrés comme liquides : l'état des carbures devient ainsi comparable à celui de l'hydrogène. Quant aux composés nitrés liquides, leur chaleur de dissolution dans l'eau est minime, d'après les essais qui en ont été faits; nous la négligerons. Leur état est alors sensiblement comparable à celui de l'acide azoteux dissous :

AzO^3H étendu	$+\ CH^4$ gaz $=$ CH^3AzO^2 liq. $+ H^2O$ liq	....	$+30,1$
»	$+\ C^2H^6$ gaz $= C^2H^5AzO^2$ liq. »	....	$+25,7$
»	$+\ C^6H^6$ gaz $= C^6H^5AzO^2$ liq. »	....	$+36,6$

Le chiffre relatif à la nitrobenzine s'applique approximativement aux divers composés mononitrés de la série benzénique. On voit qu'il est comparable à la chaleur de transformation de l'acide azotique en acide azoteux étendu ($+ 40^{Cal},5$). Observons encore que la chaleur dégagée dans ces divers cas est à peu près la moitié de la chaleur de formation de l'eau par les éléments; sans que la compensation complète ait eu lieu, soit dans la formation de l'acide par l'oxygène, soit dans la formation du carbure par l'hydrogène. On voit qu'il y a là une réserve d'énergie, susceptible de rendre le composé explosif.

Le nitrométhane et le nitréthane donnent des nombres sensiblement plus faibles que les dérivés nitrobenzéniques; chiffres qui

répondent, tout compensé, à une réserve d'énergie encore plus forte. Ce sont, d'ailleurs, ainsi qu'il a été rappelé ailleurs, des corps doués du caractère acide, à la façon de l'acide azoteux; tandis que la nitrobenzine ne possède pas cette fonction.

2. Poursuivons la réduction de l'acide azotique par l'hydrogène, c'est-à-dire examinons celle de l'acide azoteux. Nous ne possédons ici qu'un seul terme de comparaison en Chimie organique : c'est la formation des alcalis, parallèle à celle de l'ammoniaque,

AzO^2H étendu $+ 3H^2 = AzH^3$ étendue $+ 2H^2O$ dégage.......... $+129,3$

Dans cette seconde réaction, chaque molécule d'hydrogène dégage $+43^{Cal},1$; presque la même quantité de chaleur que dans la première action, c'est-à-dire beaucoup moins que si elle réagissait sur l'oxygène libre. Le produit doit donc, vis-à-vis d'un excès d'oxygène libre, demeurer combustible; car il conserve une réserve d'énergie, laquelle se manifeste aussi dans les autres réactions de l'ammoniaque.

Examinons maintenant la formation parallèle des alcalis, au moyen des dérivés nitrés des carbures d'hydrogène. Soit le nithrométhane :

$$CH^3AzO^2 + 3H^2 = CH^5Az + 2H^2O.$$

Si tous les corps étaient gazeux, la chaleur dégagée serait $+104^{Cal},3$. Mais, pour rendre les résultats comparables, autant que possible, aux précédents, nous devons regarder l'eau comme liquide, le nitrométhane et la méthylamine étant envisagés tous deux sous un même état, l'état liquide par exemple. Nous obtenons ainsi environ $+126^{Cal}$, ou $+42^{Cal} \times 3$.

Pour le nitréthane changé en éthylamine

$$C^2H^5AzO^2 \text{ liq.} + 3H^2 = C^2H^7Az \text{ liq.} + 2H^2O \text{ liq.}$$

un calcul semblable donne : $+126,5$ ou $+42,2 \times 3$.

Enfin, pour la nitrobenzine changée en aniline, on trouve

$C^6H^5AzO^2$ liq. $+ 3H^2 = C^6H^7Az$ liq. $+ 2H^2O$ liq.. $+120,7$ ou $+40,2\times3$

Tous ces nombres sont voisins entre eux et ils sont également voisins de la chaleur de transformation de l'acide azoteux en ammoniaque : circonstances très dignes d'intérêt et qui conduisent à des conséquences thermochimiques similaires.



3. Il serait assurément très important de posséder les données convenables pour étudier au point de vue thermique les réductions intermédiaires, c'est-à-dire la formation des corps dérivés des acides azoteux, hypoazoteux, de l'hydroxylamine et de l'hydrazine. A défaut de ces données, nous pouvons trouver certains éléments de comparaison dans l'étude de l'hydrogénation successive de la nitrobenzine : on y reviendra plus loin. Mais poursuivons d'abord l'examen de la formation des alcalis.

4. Au lieu d'étudier la fixation de l'hydrogène sur les composés azotés, dans le cas où cette fixation porte sur le générateur azoté, on peut envisager la fixation de ce même hydrogène sur le générateur hydrocarboné : le générateur acide, par exemple, étant changé en alcool, c'est-à-dire l'amide ou le nitrile en alcali.

Soit le nitrile acétique changé ainsi en éthylamine

$$C^2H^3Az + 2H^2 = C^2H^7Az.$$

On trouve pour la chaleur dégagée :

Nitriles.	Tous gazeux.	Nitrile et alcali liquides.
N. formique	+40,4	+42 env.
N. acétique	»	+26,5
N. propionique	»	+26 env.
N. benzoïque	»	+35 benzylamine; +39 toluidine (*o*)

La chaleur dégagée est, dans tous les cas, considérable et comprise entre 13^{Cal} et 21^{Cal} pour chaque H^2 fixé : en moyenne $+17^{Cal}$. Aussi la réduction est-elle facile, pourvu que l'on s'arrange de façon à éviter l'hydratation du nitrile.

Dans cette réaction, trois molécules se réunissent en une seule.

5. La réduction du nitrile, poussée à fond, comme on peut le faire au moyen de l'acide iodhydrique

$$C^2H^3Az + 3H^2 = C^2H^6 + AzH^3,$$

répond aussi à un dégagement de chaleur; moindre, à la vérité, que dans la réduction du nitréthane, ou de la nitrobenzine, en alcali : soit de 11^{Cal} à 23^{Cal}, pour chaque H^2 fixé.

Dans ces cas, il y a diminution de moitié dans le nombre des molécules.

6. Au lieu de réduire le nitrile, on peut réduire l'amide. L'équation est la suivante; elle comprend en plus la formation d'une molécule d'eau :

$$C^2H^5AzO + 3H^2 = C^2H^7Az + H^2O.$$

Amide et alcali liquides. — Eau et hydrogène gazeux.

Amide formique................	+70,0 env.
Amide acétique................	+64,8+S (¹)
Amide benzoïque...............	+68,9+S

Les trois valeurs sont voisines; elles répondent à 23^{Cal} pour chaque H^2 fixé, valeur supérieure à la moyenne de celles des nitriles. Mais l'effet, ainsi qu'il vient dit, est plus compliqué que pour les nitriles. Pour tenir compte de cette différence, retranchons de la chaleur dégagée celle qui répond à une molécule d'eau (+58,1) : il reste seulement +11^{Cal}, chiffre au contraire un peu inférieur à la moyenne de ceux des nitriles.

7. Nous pouvons envisager encore la transformation d'une amine acide en amine simple : par exemple celle de la glycollamine en éthylamine. L'équation est la même que la précédente.

$$C^2H^5AzO + 3H^2 = C^2H^7Az + H^2O,$$

Glycollamine...................... +17+S

La chaleur totale dégagée ici est bien plus faible, parce que l'amine glycollique dérive, comme l'éthylamine, de la fonction alcoolique, c'est-à-dire de l'eau contenue en puissance (hydroxyle) dans l'acide glycollique. Si l'on retranchait la chaleur de formation de cette eau, on aurait une valeur négative : ce qui montre la difficulté d'une transformation directe; elle exige le concours d'une énergie complémentaire.

8. Comparons la chaleur dégagée dans la fixation de l'hydrogène sur les composés azotés, avec celle qui se développe dans cette

(¹) S, chaleur de fusion de l'amide.

même fixation sur les autres composés organiques. Rappelons d'abord les résultats généraux observés avec ceux-ci.

Une molécule d'hydrogène, H^2, fixée sur un composé organique, sans changement de fonction, dégage une quantité de chaleur qui paraît aller en décroissant, à mesure que la molécule organique est plus compliquée. En particulier, pour une série de composés renfermant le même nombre d'atomes de carbone, la chaleur dégagée, lorsqu'on passe d'un corps à un autre corps *de même fonction*, décroît. Par exemple, pour les carbures forméniques les moins condensés, on trouve : $+40^{Cal}$ environ (ce Volume, p. 475);

Pour les alcools : $+32^{Cal}$ environ (ce Volume, p. 549);

Pour les aldéhydes : $+26^{Cal}$ environ (ce Volume, p. 578).

Mais si la fonction change, la chaleur dégagée n'est plus la même : le changement d'un aldéhyde ou d'un acétone en alcool, par fixation d'hydrogène, dégageant seulement $+15^{Cal}$ environ (ce Volume, p. 577). C'est là une décroissance dont on peut rendre compte, ainsi que je l'ai indiqué, par des raisons de Mécanique chimique.

9. Ceci posé, nous avons à envisager deux cas très différents pour les composés azotés :

Le cas où le générateur azoté, l'ammoniaque par exemple, demeurant le même, l'action de l'hydrogène se porte sur le générateur carboné;

Et le cas où la réduction porte sur le générateur azoté, le générateur hydrocarboné demeurant le même.

Le premier cas est celui des nitriles et des amides, changés en alcalis. On a montré que H^2 libre fixé sur un nitrile dégage en moyenne 17^{Cal} : ce qui laisse disponible, pour la combustion totale du composé résultant par l'oxygène libre, $69 - 17 = 52^{Cal}$, ou $58 - 17 = 41^{Cal}$; selon que l'on envisage la production de l'eau à l'état liquide ou gazeux.

Pour un amide, la chaleur dégagée par la fixation de l'hydrogène étant environ $+23^{Cal}$, la réserve d'énergie de combustion est donc plus faible. Dans tous les cas, la fixation de l'hydrogène dégage ici moins de chaleur que si elle avait lieu sur un composé non azoté, sans changement de fonction.

Mais il importe de préciser davantage. Si nous envisageons, par exemple, la réduction de l'acide acétique en alcool par l'hydrogène

$$C^2H^4O^2 + 3H^2 = C^2H^6O + H^2O,$$

l'alcool et l'acide étant pris liquides, l'eau et l'hydrogène gazeux, cette réaction dégagera seulement, pour $3H^2$ fixé, $+10^{Cal},7$; au lieu de 69^{Cal} calculées pour la réduction de l'acétamide en éthylamine. Cette différence explique la facilité plus grande de la réduction observée avec les derniers corps.

10. Examinons maintenant le cas où la réduction porte sur le générateur azoté.

Nous avons calculé plus haut la réaction des acides azoteux ou azotique changés en alcalis, à l'état de dissolution étendue, et nous sommes arrivés à cette conclusion que la chaleur dégagée par une telle réduction ne diffère guère, soit qu'elle ait lieu sur le générateur azoté libre, ou sur sa combinaison hydrocarbonée. En outre, la chaleur dégagée s'élève au voisinage de 40^{Cal} par molécule d'hydrogène fixé : valeur comparable à la fixation de l'hydrogène libre sur les carbures forméniques. Dès lors, cet hydrogène, entré en combinaison, ne fournira plus ensuite, lors d'une combustion totale qui le changerait en eau, que $+29^{Cal}$.

Ce sont là des données fort différentes de celles qui président à la réduction des générateurs oxygénés, et il n'est pas douteux que l'on ne puisse tirer un jour parti de ces données pour discuter les constitutions, parfois si obscures, des composés azoïques.

11. Le moment est venu de relever les quelques indications thermiques que nous possédons sur les composés azotés qui dérivent de la nitrobenzine et sur ceux de la série de l'indigo.

La nitrobenzine, en effet, peut fournir une série de produits de réduction, intermédiaires entre ce corps et l'aniline.

La série normale serait la suivante :

$$C^6H^5AzO^2;\quad C^6H^5AzO;\quad C^6H^5Az;\quad (C^6H^6Az)^2;\quad C^6H^7Az$$

répondant aux composés binaires de l'azote

$$AzHO^2;\quad AzHO;\quad AzH;\quad (AzH^2)^2;\quad AzH^3.$$

Mais aucun de ces composés, à l'exception du premier et du dernier, n'a été réellement isolé; leurs formules étant en réalité doubles, c'est-à-dire que les corps réels sont formés à la fois par une réduction et une condensation, ou combinaison, simultanées.

On a isolé, en effet :

L'azoxybenzol.........	$C^{12}H^{10}Az^2O$	ou $(C^6H^5Az)^2O$
L'azobenzol...........	$C^{12}H^{10}Az^2$	ou $(C^6H^5Az)^2$
L'hydrazobenzol.......	$C^{12}H^{12}Az^2$	ou $C^6H^5Az(C^6H^7Az)$

En outre, plusieurs de ces composés ne paraissent pas dériver des composés binaires de l'azote par substitution du phényle à l'hydrogène; mais ils dérivent des phénols, combinaisons oxygénées du phényle. Sans entrer autrement dans cette discussion, voici les valeurs thermiques qui répondent à ces hydrogénations successives :

$2C^6H^5AzO^2$ sol. $+ 3H^2 = C^{12}H^{10}Az^2O$ sol. $+ 3H^2O$ gaz. $+ 105,3$ ou $+ 35,1 \times 3$
$C^{12}H^{10}Az^2O$ sol. $+ H^2 = C^{12}H^{10}Az^2$ sol. $+ H^2O$ gaz.. $+ 32,4$
$C^{12}H^{10}Az^2$ sol. $+ H^2 = C^{12}H^{12}Az^2$ sol.............. $+ 25,7$
$C^{12}H^{12}Az^2$ sol. $+ H^2 = 2C^6H^7Az$ liq................ $+ 31,1 - 2S$ (1)

La série offre une certaine régularité, la chaleur dégagée étant à peu près proportionnelle à l'hydrogène fixé. Notons que cette chaleur est notablement plus forte que celle qui répond à l'hydrogénation des amides. Cependant on voit que celle-ci peut atteindre $+23^{Cal}$, pour H^2 fixé. Les nombres précédents se rapprocheraient davantage de l'hydrogénation des composés binaires de l'azote; mais il faudrait faire entrer en compte le rôle spécial du phényle, ce qui exigerait de nouvelles études thermiques.

De semblables études sont d'autant plus nécessaires que l'hydrazobenzol offre une propriété extrêmement remarquable, celle de se transformer aisément en bases isomères, telles que la benzidine, en dégageant $+38^{Cal},9$; et la diphényline, en dégageant $+36^{Cal},5$.

En même temps, il s'opère une transposition dans le système, transposition que l'on exprime aujourd'hui de la façon suivante.

Les deux radicaux phényle étaient liés précédemment par l'azote dans l'hydrobenzol

$$\begin{array}{l} AzH.C^6H^5 \\ | \\ AzH.C^6H^5, \end{array}$$

ce qui peut se traduire par une dérivation substituée de l'hydrazine

$$\begin{array}{l} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{array}$$

(1) S, solidification de l'aniline.

La transposition engendre, dit-on, un dérivé ammoniacal du diphényle : la liaison ayant lieu ici par le carbone, et les deux noyaux azotés étant devenus indépendants,

$$\begin{array}{l} C^6H^4.AzH^2 \\ \mid \\ C^6H^4.AzH^2. \end{array}$$

Or cette transposition doit produire un dégagement de chaleur notable, ainsi qu'on peut le pressentir d'après les indications suivantes. Une molécule d'hydrazine dissoute, étant unie à une molécule d'hydrogène, pour former 2 molécules d'ammoniaque dissoute,

$$Az^2H^4 \text{ diss.} + H^2 = 2AzH^3 \text{ diss.},$$

dégage $+42,0 + 3,4 = +45^{Cal},4$.

Au contraire, 2 molécules de benzine gazeuse, formant une molécule de diphényle gazeux

$$2C^6H^6 = C^{24}H^{10} + H^2,$$

absorbent environ -18^{Cal}.

L'écart de 27^{Cal} en valeur absolue qui existe entre ces deux réactions ne serait assurément pas le même, si l'on pouvait envisager l'hydrazine et l'ammoniaque pris à l'état gazeux, au lieu de l'état dissous. Cependant il est probable qu'il est permis d'expliquer par un écart de cet ordre le fait d'une transposition moléculaire exothermique, en vertu de laquelle le noyau de l'hydrazine, inclus dans l'hydrazobenzol, enlèverait de l'hydrogène au noyau phénylique.

Quoi qu'il en soit, il y aurait lieu d'examiner de plus près si la benzidine dérivée de l'hydrazobenzol est réellement identique avec celle qui dérive du diphényle. En effet, on dira plus loin que le changement de l'hydrazine en phénylhydrazine suffit pour dégager une grande quantité de chaleur.

12. Dans la série de l'indigo, il existe des relations d'hydrogénation remarquables et pour lesquelles on connaît les mesures thermiques suivantes :

$C^8H^5AzO^2$ (isatine) $+ H^2 = C^8H^7AzO^2$ (oxindol) ..... $+21,2$
$2C^8H^5AzO^2 + H^2 = C^{16}H^{12}Az^2O^4$ (isathyde)......... $+27,0$
$2C^8H^5AzO^2 + 2H^2$
$= C^{16}H^{10}Az^2O^2$ (indigotine) $+ 2H^2O$ (gaz.)....... $+39,2$ ou $+19,6 \times 2$

Ces valeurs sont comparables à l'hydrogénation des amides. Mais, pour en tirer des conclusions plus précises, il faudrait compléter l'étude thermique de cette série intéressante.

III. — Formation de l'hydroxylamine dans quelques réactions de dédoublement.

L'hydroxylamine forme de nombreux composés, en s'unissant aux matières organiques; l'étude thermique de ses réactions reste à faire. J'examinerai seulement la transformation suivante, relative au nitrométhane.

Le nitréthane et les composés analogues, traités par les acides énergiques, fixent les éléments de l'eau, en fournissant un sel d'hydroxylamine et un acide complémentaire, tel que l'acide acétique; ce qui revient en principe à la réaction suivante :

$$C^2H^5AzO^2 + H^2O = C^2H^4O^2.AzH^3O.$$

Cette réaction atteste une constitution bien différente de celle de la nitrobenzine et des dérivés nitrés de la série benzénique, mais il faudrait se garder de la regarder comme répondant à une véritable équation génératrice.

En effet, la transformation du système formé par le nitrométhane liquide et l'eau liquide peut être calculée en admettant que la production du formiate d'hydroxylamine solide, par ses éléments, dégage sensiblement la même quantité de chaleur que celle du formiate d'ammoniaque, conformément à la relation générale qui existe entre les sels des deux bases (p. 70). On trouve ainsi : $+40^{Cal}$. De même, la transformation du nitréthane en acétate : $+42^{Cal}$ environ.

On voit, par la grandeur de ces chiffres, que la transformation rentre dans le principe du travail maximum; tandis qu'elle paraît fort différente de l'hydratation d'un amide, celle-ci ne donnant lieu qu'à un phénomène thermique très faible (p. 681).

IV. — Formation de la phénylhydrazine au moyen de l'hydrazine.

La phénylhydrazine étant le seul dérivé de l'hydrazine pour lequel nous possédions des données thermiques, il est intéressant d'en évaluer la chaleur de formation par l'hydrazine, soit depuis un carbure d'hydrogène, soit depuis un alcool, ou un phénol.

Prenons l'équation génératrice suivante :

$$Az^2H^4 + C^6H^6 = C^6H^8Az^2 + H^2.$$

Calculons-la, en envisageant l'hydrazine et la phénylhydrazine comme dissoutes, tandis que la benzine et l'hydrogène seraient gazeux, afin de maintenir la similitude d'état physique des corps corrélatifs, autant que possible. On trouve ainsi, pour la chaleur dégagée : $+49^{Cal},5$.

Cette valeur est remarquable, si on la compare à la chaleur de formation de l'aniline par l'ammoniaque,

$$AzH^3 + C^6H^6 = C^6H^7Az + H^2;$$

l'ammoniaque et l'aniline étant pareillement dissoutes, la benzine et l'hydrogène gazeux, on aurait : $-21^{Cal},1$. Si tous les corps étaient pris dans l'état gazeux, on trouverait : $-18^{Cal},9$.

Il existe donc une différence très grande entre la chaleur de formation de l'hydrazine et celle de l'aniline.

Cette différence est due, pour une forte partie, à l'entrée en jeu de la seconde molécule d'azote, qui concourt à former la phénylhydrazine. Soit, en effet, la formation supposée de cet alcali, par substitution de l'ammoniaque à l'hydrogène dans une molécule d'aniline,

$$C^6H^7Az + AzH^3 = C^6H^8Az^2 + H^2;$$

envisageons l'aniline et la phénylhydrazine comme liquides, l'ammoniaque et l'hydrogène comme gazeux : on trouve ainsi : $+35^{Cal}$.

On voit que l'hydrazine, en entrant en combinaison avec les composés organiques, même par voie de substitution, perd une grande partie de son énergie.

La base résultante, dans le cas présent, est une diamine, comparable à l'aniline par sa chaleur de neutralisation. En effet, son union avec HCl étendu dégage seulement : $+8^{Cal},2$.

Évaluons encore la formation de la phénylhydrazine depuis le phénol et l'hydrazine,

$$C^6H^6O + Az^2H^4 = C^6H^8Az^2 + H^2O.$$

Tous corps dissous, on aurait : $+83^{Cal}$.

Les deux bases dissoutes, le phénol et l'eau liquides, on trouve : $+72^{Cal},2$.

Ces chiffres accusent pareillement la grande perte d'énergie, résultant de l'entrée en combinaison de l'hydrazine avec un phénol.



Il y a lieu à suivre cette étude sur les nombreux dérivés et réactions de l'hydrazine et de la phénylhydrazine. Les grandes pertes d'énergie qui se manifestent ici expliquent sans doute l'extrême plasticité de ces bases et la variété de leurs combinaisons.

§ 9. — Isomérie et polymérie.

Les corps azotés offrent des exemples d'isomérie nombreux et intéressants. Nous allons les résumer rapidement, en grande partie d'après ce qui précède.

I. — Dérivés ammoniacaux.

1° Soient les corps dérivés de l'ammoniaque, unie avec un acide. Les acides isomères fourniront des amides, des nitriles, etc. isomères. Les seuls exemples connus parmi les amides sont les amides butyrique et isobutyrique, dont les chaleurs de formation par les éléments sont à peu près identiques ($+91^{Cal},6$); malgré la différence sensible ($+6^{Cal},4$) des chaleurs de formation des acides générateurs.

Parmi les nitriles isomères, on connaît le nitrile toluique ($-34,8$) et le nitrile phénylacétique ($-27,9$) : ils diffèrent de $-6^{Cal},9$, tandis que les acides générateurs diffèrent de $+3^{Cal},7$.

En somme, les différences de cet ordre d'isomères sont assez faibles, quoique non négligeables.

2° Les alcalis dérivés de l'union de l'ammoniaque avec un alcool, ou avec un phénol, ont fourni :

(1) Parmi les alcalis primaires, l'isomérie de la benzylamine, dérivée d'un alcool proprement dit, avec les toluidines, dérivées des crésols. Or les toluidines l'emportent de 3^{Cal} seulement sur la benzylamine, tandis que l'écart entre l'alcool et les phénols était de 16^{Cal}. La fonction alcaline tend donc à effacer la différence entre les phénols et les alcools. On va y revenir.

(2) Parmi les isomères de position, les toluidines (o) et (m) ont à peu près les mêmes valeurs, et l'alcali para, déduction faite de sa chaleur de solidification, doit s'en écarter peu.

3° Il y a de nombreuses isoméries entre les alcalis primaires, secondaires, tertiaires. Les seuls cas qui aient été étudiés sont les suivants :

(1) L'éthylamine et la diméthylamine. Or la chaleur de formation

de cette dernière par les éléments est inférieure de 16^{Cal} dans l'état gazeux, de $21^{Cal},6$ dans l'état liquide.

(2) La diéthylamine, d'après un calcul analogue, serait inférieure seulement de 4^{Cal} à la butylamine.

(3) La méthylaniline est de même inférieure de $5^{Cal},4$ à la benzylamine, et de 9^{Cal} aux toluidines. On sait que, sous l'influence de la chaleur, la méthylaniline peut se changer en toluidine, par transposition moléculaire: or cette transposition est exothermique, d'après les nombres ci-dessus.

En résumé, il semble que les alcalis secondaires aient une chaleur de formation par les éléments moindre en général que les bases primaires isomériques.

De même pour les bases tertiaires, la chaleur de formation par les éléments de la triméthylamine étant inférieure de 26^{Cal} au chiffre calculé pour la propylamine. Pareillement la triméthylamine étant inférieure de 14^{Cal} à la chaleur calculée pour l'alcali $C^6H^{15}Az$, etc.

Ces résultats s'accordent avec la faiblesse apparente des chaleurs de neutralisation des bases tertiaires dissoutes.

Si nous comparons la chaleur de formation de ces diverses bases, au point de vue de la liaison du méthyle (ou des radicaux analogues) soit avec le carbone, soit avec l'azote, nous constatons les relations suivantes :

	Méthylaniline	Benzylamine	Toluidine (o)
	$Az \begin{cases} H \\ C^6H^5 \\ CH^3. \end{cases}$	AzH^2-CH^2 | C^6H^5.	$AzH^2-C^6H^4$ | CH^3.
Formation par les éléments (état liquide)...........	—3,4	+2,0	+5,9

On voit par là que le carbone du méthyle lié directement à l'azote forme le système qui dégage le moins de chaleur dans sa formation par les éléments et, par conséquent, celui dont la chaleur de combustion est la plus forte. Si le carbone du méthyle est lié directement au phényle, on obtient, au contraire, le système qui dégage le plus de chaleur dans sa formation par les éléments et qui possède la moindre chaleur de combustion. Enfin, si le carbone du méthyle est lié à la fois à l'azote et au phényle, le résultat est intermédiaire. L'écart entre les valeurs extrêmes s'élève à $9^{Cal},3$. Il montre l'étendue des variations entre les chaleurs de formation et, par conséquent en sens inverse, entre les chaleurs de combustion des alcalis métamères, dérivés des mêmes générateurs.

4° Plusieurs cas d'isomérie ont été mesurés parmi les amines-acides.

Tels sont les trois acides toluiques, $C^{10}H^{11}AzO^3$, *o.*, *m.*, *p.*, dérivés de la glycollamine et des acides toluiques, ainsi que les dérivés de l'acide phénylacétique isomère, comparés à l'acide benzoalanique, lequel est dérivé de l'acide benzoïque et de l'alanine. Or, ces cinq acides isomères ont des chaleurs de formation presque identiques, soit : +154,3; +154,9; +154,7; +157,0; +153,8.

Si nous envisageons les dérivés de deux amines différentes, nous trouvons la sarcosine, dérivée de l'acide glycollique et de la méthylamine,

$$C^2H^4O^3 + CH^5Az = C^3H^7AzO^2 + H^2O,$$

comparée à l'alanine, dérivée de l'acide lactique et de l'ammoniaque,

$$C^3H^6O^3 + AzH^3 = C^3H^7AzO^2 + H^2O.$$

Or la chaleur de formation par les éléments de l'alanine l'emporte de $+ 8^{Cal},4$.

De même dans la série benzénique, la benzosarcosine, $C^{10}H^{11}AzO^3$, comparée au dérivé isomère de l'alanine, en diffère de $+12^{Cal},2$.

Ces écarts correspondent à celui des générateurs; car on trouve pour la chaleur de formation des éléments

Acide glycollique liq. + CH^5Az gaz.......	+170,2 — S	9,4 + S.
Acide lactique liq. + AzH^3 gaz..........	+179,6	

5° Il conviendrait d'examiner les isoméries des dérivés ammoniacaux, formés par l'association de cet alcali avec des composés isomères de fonctions différentes, tels qu'un acide et un aldéhyde (acide benzoïque et aldéhyde salicylique); ou bien un alcool (l'éther $C^3H^6O^2$ de la glycérine, par exemple). Mais il n'existe pas d'exemple pour lequel on ait exécuté de mesures thermiques.

II. — Dérivés des autres composés de l'azote.

Entre les divers composés de l'azote et les composés organiques auxquels on les associe, on conçoit la possibilité de nombreuses compensations, le générateur azoté possédant en plus ce que le générateur carboné possède en moins. Mais il y a très peu d'exemples thermiques connus.

Je citerai les suivants :

1° Le nitrométhane est isomère avec l'éther méthylnitreux : le premier dérivant du formène, CH^4, et de l'acide azotique, AzO^3H; le second de l'alcool, CH^4O, et de l'acide azoteux, AzO^2H. Quoiqu'il n'y ait pas de mesure certaine pour l'éther méthylnitreux, un calcul fondé sur les analogies indique que la chaleur de formation par les éléments doit être sensiblement la même pour ces deux corps.

On sait qu'ils se produisent simultanément dans la réaction des sels d'argent sur l'éther méthyliodhydrique. Ce sont les types de deux grandes familles de composés isomères.

2° Ils sont isomériques eux-mêmes avec une famille de composés d'un tout autre ordre. En effet, la glycollamine, $C^2H^5AzO^2$, est isomère avec le nitréthane; la différence entre l'ammoniaque, AzH^3, et l'acide azotique, AzO^3H, étant compensée par celle qui existe entre l'éthane, C^2H^6, et l'acide glycollique, $C^2H^4O^3$.

Or les chaleurs de formation par les éléments de ces composés isomères diffèrent de

$$126,2 - (38,8 + S) = +87,4 - S\ (^1).$$

Ceci montre bien la différence apportée dans les chaleurs de formation, et par conséquent de combustion, par le mode de la répartition des éléments lors des combinaisons successives.

3° Je rappellerai l'isomérie de l'hydrazobenzol et de la benzidine, la grande différence (29^{Cal}) qui existe entre leurs chaleurs de formation, ainsi que les considérations auxquelles elle se rattache (p. 720).

4° L'acide aspartique, $C^4H^7AzO^4$, et le glycollamide glycollique sont aussi isomères, avec une différence de $+9^{Cal},5$: leur constitution est d'ailleurs plus voisine.

III. — Polymérie.

Les amides et les alcalis dérivés des alcools saturés sont en général regardés comme des composés complets. Ils ne sont donc pas susceptibles de polymérie. Mais il en est autrement des nitriles et imides, formés avec élimination de plusieurs molécules d'eau. Aussi les nitriles offrent-ils de nombreux cas d'isomérie.

---

(1) S, chaleur de solidification du nitréthane.

Tels sont le paracyanogène, le chlorure de cyanogène solide, et divers composés cyaniques et cyanuriques. Telle est aussi la cyanéthine, dérivée du nitrile propionique, etc. Ce sujet est très intéressant. Bien des faits connus indiquent que la polymérisation répond ici, comme presque toujours, à un dégagement de chaleur. Je citerai seulement les suivants :

	Cal
3 CHAzO dissous = $C^3H^3Az^3O^3$ dissous	+50,6
3 CAzKO dissous = $C^3K^3Az^3O^3$ dissous	+27,3
3 CAzCl liquide = $C^3Az^3Cl^3$ solide	+86,1
3 CH^2Az^2 crist. = $C^3H^6Az^6$ crist.	+46,5

A l'exception de ces exemples, les mesures obtenues jusqu'ici n'offrent pas assez de certitude pour être reproduites. C'est un vaste champ ouvert aux investigateurs.

FIN DU TOME I.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

DU TOME I.

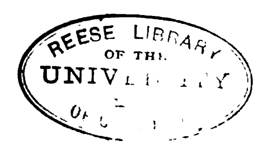
PREMIÈRE PARTIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

SECONDE PARTIE.

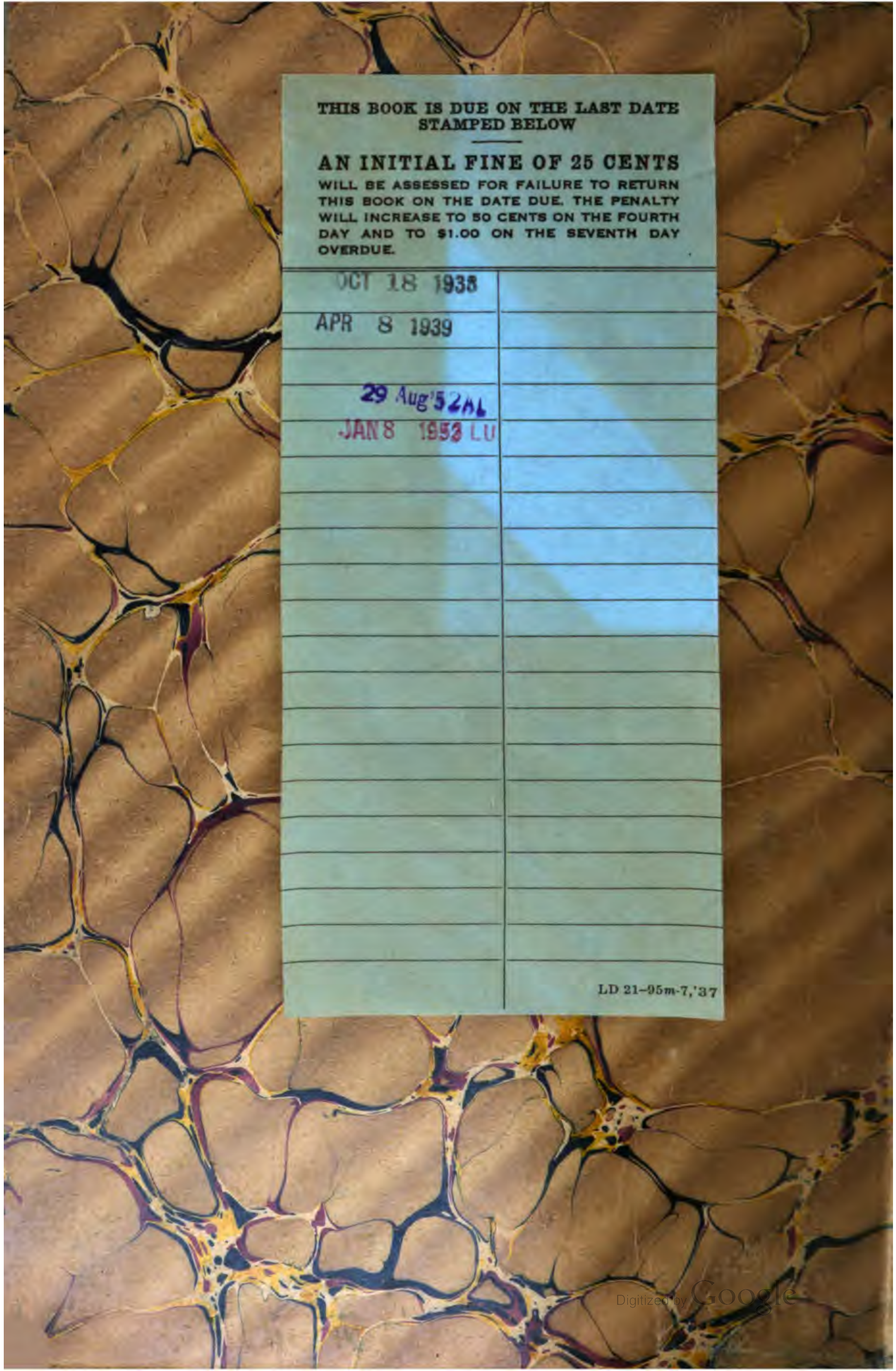
CHIMIE ORGANIQUE.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME I.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
24121 Quai des Grands-Augustins, 55.

25121 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.


THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW
AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.
OCT 18 1938
APR 8 1939
29 Aug'52AL
JAN 8 1953 LU
LD 21-95m-7,'37
Digitized by Google


GD511
B53
v.1
71069
Digitized by Google

